

---

# **MASTERARBEIT**

---

Herr  
**Eric Punzel, B. Sc.**

**Untersuchungen zu den  
Absorptionsmechanismen ultrakurz  
gepulster Laserstrahlung im UV- bis  
mid-IR-Bereich an PMMA**

Mittweida, 2018



## **MASTERARBEIT**

---

**Untersuchungen zu den  
Absorptionsmechanismen ultrakurz  
gepulster Laserstrahlung im UV- bis  
mid-IR-Bereich an PMMA**

Autor:  
**Herr  
Eric Punzel, B. Sc.**

Studiengang:  
**Lasertechnik (M. Sc.)**

Seminargruppe:  
**LT14w1-M**

Erstprüfer:  
**Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Horn**

Zweitprüfer:  
**Markus Olbrich, M. Sc.**

Einreichung:  
**Mittweida, 23.03.2018**

Bewertung:  
**Mittweida, 2018**



## **MASTER THESIS**

---

**Investigations on absorption  
mechanisms of PMMA using ultrafast  
laser radiation in UV to mid-IR range**

author:

**Mr.  
Eric Punzel, B. Sc.**

course of studies:

**Lasertechnik (M. Sc.)**

seminar group:

**LT14w1-M**

first examiner:

**Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Horn**

second examiner:

**Markus Olbrich, M. Sc.**

submission:

**Mittweida, 23.03.2018**

defence/ evaluation:

**Mittweida, 2018**



## **Bibliografische Beschreibung:**

Punzel, Eric:

Untersuchungen zu den Absorptionsmechanismen ultrakurz gepulster Laserstrahlung im UV- bis mid-IR-Bereich an PMMA – 2018 - VII, 75, xix S.

Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät Ingenieurwissenschaften, Masterarbeit, 2018

## **Referat:**

Das Ziel der vorliegenden Abschlussarbeit ist die Untersuchung der Absorptionsmechanismen ultrakurz gepulster Laserstrahlung auf organischen Materialien, am Beispiel eines PMMA-Dielektrikums. Zu dessen Nachweis muss ein Pump-Probe-Aufbau so erweitert werden, dass in Kombination mit einem abstimmbaren Laser zeitlich, räumlich und spektral aufgelöste Reflektometrie sowie Ellipsometrie realisierbar ist. Dabei soll zum einen der Einfluss linearer (direkte Elektronenionisation und molekulare Resonanzanregung) als auch nichtlinearer Prozesse (Tunnel- und Multiphotonenionisation) nachgewiesen werden. Durch die Ergebnisse wird schließlich eine Realisierbarkeit Resonant-Infraroter Modifikation bzw. Ablation an organischen Materialien, durch ultrakurz gepulste Laserstrahlung im mid-IR-Spektrum, überprüft.





# Inhalt

<b>Inhalt .....</b>	<b>I</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>III</b>
<b>1      Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2      Stand der Technik .....</b>	<b>3</b>
<b>3      Theorie &amp; Grundlagen .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1    Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung .....</b>	<b>5</b>
3.1.1    Absorption von Laserstrahlung .....	5
3.1.2    Lineare Absorptionsmechanismen .....	7
3.1.3    Nichtlineare Absorptionsmechanismen .....	9
3.1.4    Ratengleichung der freien Ladungsträgerdichte .....	13
3.1.5    Energiediffusion und Ablationsprozesse .....	16
<b>3.2    Grundlagen zur Pump-Probe-Diagnostik .....</b>	<b>19</b>
3.2.1    Polarisation .....	19
3.2.2    Reflexion und Brechung .....	20
3.2.3    Reflektometrie & Ellipsometrie .....	21
3.2.4    Ellipsometrie mit rotierendem Analysator .....	23
3.2.5    Zeitaufgelöste Pump-Probe-Diagnostik .....	24
<b>4      Material und Methoden .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1    Versuchsaufbau .....</b>	<b>27</b>
4.1.1    Allgemeiner Aufbau .....	27
4.1.2    Aufbau in der GloveBox .....	28
4.1.3    Aufbau der Pump-Probe-Diagnostik .....	29
<b>4.2    Charakterisierung der Laserstrahlung .....</b>	<b>31</b>
<b>4.3    Untersuchungsmethoden .....</b>	<b>33</b>
<b>4.4    Materialeigenschaften von PMMA .....</b>	<b>36</b>
<b>5      Ergebnisse &amp; Diskussion .....</b>	<b>41</b>
<b>5.1    Ablation von PMMA durch Laserstrahlung im UV-VIS-Bereich .....</b>	<b>41</b>
5.1.1    Ablationsverhalten in Abhängigkeit zum Herstellungsverfahren .....	41
5.1.2    Ablationsverhalten in Abhängigkeit zur Pumpwellenlänge .....	45

5.1.3	Reflektometrie bei der Pumpwellenlänge $\lambda = 700$ nm.....	49
5.1.4	Ellipsometrie bei der Pumpwellenlänge $\lambda = 800$ nm .....	54
5.1.5	Reflektometrie bei unterschiedlicher Pumpwellenlänge .....	56
5.1.6	Schlussfolgerungen .....	57
<b>5.2</b>	<b>Ablation von PMMA durch Laserstrahlung im mid-IR-Bereich .....</b>	<b>59</b>
5.2.1	Ablationsverhalten in Abhängigkeit zur Pumpwellenlänge.....	59
5.2.2	Relative Absorption von mid-IR-Strahlung .....	67
5.2.3	Reflektometrie bei unterschiedlicher Pumpwellenlänge .....	68
5.2.4	Schlussfolgerungen .....	71
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>73</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>		<b>i</b>
<b>Anhang A: Materialeigenschaften von PMMA .....</b>		<b>ix</b>
<b>Anhang B: Messergebnisse zur Zerstörschwellen-Ermittlung .....</b>		<b>xi</b>
<b>Anhang C: Leistungsmodulation durch einen Goniometer-Aufbau .....</b>		<b>xv</b>
<b>Selbstständigkeitserklärung .....</b>		<b>xix</b>

## Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Schematische Darstellung energetischer Übergänge nach linearer Strahlungsabsorption. Elektronenionisierende Absorption im UV-Bereich bei gleichzeitigem Aufbrechen molekularer Bindungen erfolgt insbesondere bei Dielektrika, während eine Elektronenanregung von Ladungsträgern im VIS-NIR-Bereich für Metalle charakteristisch ist. Bei höheren Wellenlängen erfolgt keine Elektronenanregung mehr, stattdessen kann eine auf spezifische Molekülbewegungen abgestimmte molekulare Resonanzanregung erfolgen. .... 7
- Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Multiphotonenionisation. Eine quasi-gleichzeitige Absorption mehrerer Photonen (hier ein 6-Photonen-Prozess) ermöglicht einen Interbandübergang und die Anregung von Elektronen in das Leitungsband. Aus [18]. .... 9
- Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Tunnelionisation. Ein elektromagnetisches Feld verzerrt das Bindungspotential des Elektrons, wodurch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit das Tunneln in einen ungebundenen Zustand möglich ist. Aus [18]. .... 10
- Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Lawinenionisation. Bereits angeregte Elektronen im Leitungsband können durch Absorption weiterer Photonen kinetische Energie aufnehmen. Durch Stoßprozesse können weitere Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband ionisiert werden. Aus [16]. .... 12
- Abbildung 5: Beispielhafter Verlauf einer steigenden Dichte freier Elektronen durch die Prozesse nichtlinearer Photoionisation (PI), Lawinenionisation (Aval) und Bildung von STE (Trap). Nach [35]. .... 13
- Abbildung 6: Simulierte Wellenlängenabhängigkeit der normierten Dichte freier Elektronen  $n_e/n_0$ , angeregt durch Multiphotonenionisation (links), Lawinenionisation (mittig) und Tunnelionisation (rechts) bei destilliertem Wasser. Nach [16]. .... 15
- Abbildung 7: Schematische Darstellung der physikalischen Prozesse bei der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung. Aus [39]. .... 16
- Abbildung 8: Schematische Verlaufsdarstellung des Realteils der Reflexionskoeffizienten und polarisationsabhängigen Reflexionsgrade, durch Reflexion elektromagnetischer Wellen an einer idealen Dielektrikum- (links) bzw. Metall-Probenoberfläche. Aus [10]. .... 22
- Abbildung 9: Prinzip-Skizze der Ellipsometrie mit rotierendem Analysator. Die durch einen Polarisator P linear polarisierte Strahlung, um  $\varphi$  relativ zur Einfallsebene der Probenoberfläche verdreht, wird an der Oberfläche eines Materials mit dem komplexen Brechungsindex  $n_1$  reflektiert, woraufhin der veränderte Polarisationszustand mit einem rotierbaren Analysator (A) und einem Detektor (D) bestimmt wird. Aus [9]. .... 23
- Abbildung 10: Verstärkter Titan-Saphir-Laser *Astrella* (1), optisch-parametrischer Verstärker *TOPAS Prime* (2) und Pump-Probe-Aufbau (4). Im Hintergrund ist die Rückseite einer GloveBox (3) sichtbar. .... 27
- Abbildung 11: Aufgebauter Bearbeitungsplatz in der (im Bild offenen) Schutzkammer besteht grundlegend aus einem x-y-z-Achssystem. Die Strahlung propagiert zuerst

durch ein Transmissionsfenster (SF, verdeckt) und wird über Silberspiegel (S) und ein Teleskopsystem (T) auf die Fokussieroptik gelenkt (F, verdeckt). .....28

Abbildung 12: Schematischer Versuchsaufbau der verwendeten Pump-Probe-Diagnostik: Ultrakurz gepulste Laserstrahlung (1) wird über einen Strahlteiler (2) in Pump (3, rot)- und Probestrahlung (4, grün) aufgeteilt. Die Pumpstrahlung kann durch einen OPA (5) in der Wellenlänge variiert werden und wird über eine Fokussieroptik (7) senkrecht auf die Probenoberfläche gerichtet. Die Probestrahlung bleibt in der Wellenlänge konstant und durchläuft eine Verzögerungsstrecke (6), wodurch die relative optische Wegstrecke gegenüber der Pumpstrahlung verändert und eine zeitliche Auflösung erreicht wird. Anschließend wird die Probestrahlung unter einen einstellbaren Einfallswinkel  $\theta$  auf die Probenoberfläche gerichtet. Die Einstellung des Polarisationszustandes wird über eine verdrehbare  $\lambda/2$ -Platte (8) sowie einen Polarisator (9) vorgenommen. Der reflektierte Anteil durchläuft ein Objektiv und Spektralfilter (10) sowie ein Tubusrohr (11). Die Abbildung der Probenoberfläche wird schließlich vergrößert durch einen CCD-Sensor detektiert (12). Nach [10]. .....29

Abbildung 13: Die Probenoberfläche (2) wird mit der Pump-Laserstrahlung über einen Halbzoll-Parabolspiegel (1) senkrecht bestrahlt. Gleichzeitig wird die Probe-Laserstrahlung an der Oberfläche reflektiert und die Oberflächenabbildung über ein Objektiv (3) vergrößert auf eine Detektorfläche (im Bild nicht sichtbar) projiziert. ....31

Abbildung 14: Vergleich der Messergebnisse einer FTIR-Transmissionsspektroskopie (blau, grün und gelb) einer PMMA-Probe mit unterschiedlicher Substratdicke, und einer ATR-Spektroskopie (schwarz). Mit steigender Substratdicke ist bei der Transmissions-Spektroskopie das Absorptionsverhalten eines Materials schlechter darstellbar. Bei einer ATR-Spektroskopie ist die Messung unabhängig von der Materialdicke. ....33

Abbildung 15: Beispiel einer Ablationsstruktur von PMMA, beobachtet bei einer Wellenlänge  $\lambda = 260$  nm, Pulsdauer  $\tau_H \cong 40$  fs und Fluenz  $H_0 = 1,1$  J/cm<sup>2</sup>. Die gemessene Geometrie entspricht näherungsweise dem rot gekennzeichneten Bereich, woraus der Ablationsdurchmesser ermittelt wird (links). Schnittdarstellungen zur Visualisierung der Profiltiefe, in Abhängigkeit zur Fluenz, werden aus dem Mittelwert der zwischen den äußeren blauen Markierungen befindlichen Profilverläufen ermittelt (rechts). .....34

Abbildung 16: Beispielbild einer von der CCD-Kamera detektierten Reflektometrie-Abbildung der Materialoberfläche während der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung. Der rot markierte Bereich entspricht der Wechselwirkungszone des ablaufenden Absorptionsprozesses, mit einer großen detektierten Intensität. Der blau markierte Bereich entspricht einer unbeeinflussten Materialoberfläche mit  $\Delta R/R = 0$  und wird als Referenzsignal verwendet. Die schwarzen Strukturen entsprechen post-mortem Ablationsstrukturen mit einer geringen detektierten Intensität. ....35

Abbildung 17: Beispiel einer Ablationsstruktur auf PMMA GS (links) und PMMA XT (rechts), erzeugt mit einem Einzelpuls, der Wellenlänge  $\lambda = 800$  nm, Pulsdauer  $\tau_H \cong 40$  fs und Fluenz  $H_0 = 3$  J/cm<sup>2</sup>. Ablagerungen in der Wechselwirkungszone sind bei extrudiertem PMMA (rechts) wesentlich feinkörniger. ....36

Abbildung 18: Ermitteltes Absorptionsspektrum von PMMA-Proben im mid-IR, durch Transmissionsmessung bei einer Probendicke  $d = 500$   $\mu$ m (blau), 400  $\mu$ m (grün), 200  $\mu$ m (orange), des daraus resultierenden Absorptionskoeffizienten (rot) sowie abgeschwächter Totalreflexion (ATR, schwarz). .....37

Abbildung 19: Ermitteltes Absorptionsspektrum von PMMA-Proben im UV-VIS, durch Transmissionsmessung bei einer Probendicke  $d = 500$   $\mu$ m (blau), 400  $\mu$ m (grün), 200  $\mu$ m (orange) und des daraus resultierenden Absorptionskoeffizienten (rot). .....38

Abbildung 20: Quadrat des Durchmessers der erzeugten Strukturen in Abhängigkeit zur Pulsenergie  $Q_P$  (links) bzw. Fluenz  $H_0$  (rechts), bei unterschiedlichen PMMA-Proben und Einzelpuls-Abtrag, der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 800 \text{ nm}$  und Pulsdauer  $\tau_{H, \text{Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ . 42

Abbildung 21: Topologie von Einzelpuls-Ablationsstrukturen auf PMMA-GS (oben) der Schichtdicke  $d = 4 \text{ nm}$  bzw. PMMA-XT (unten) der Schichtdicke  $d = 0,5 \text{ nm}$ , der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 800 \text{ nm}$ , Pulsdauer  $\tau_{H, \text{Pump}} \cong 40 \text{ fs}$  und verschiedenen Fluenzen  $H_0$ , mit optischer und konfokaler Mikroskopie gemessen. .... 43

Abbildung 22: Berechneter Keldysh-Parameter in Abhängigkeit zur Fluenz  $H_0$ , für die Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 800 \text{ nm}$ , Pulsdauer  $\tau_{H, \text{Pump}} \cong 40 \text{ fs}$  und PMMA. .... 44

Abbildung 23: Quadrat des Durchmessers der erzeugten Strukturen in Abhängigkeit zur Fluenz (links), bei PMMA-GS und Einzelpuls-Abtrag, der Pulsdauer  $\tau_{H, \text{Pump}} \cong 40 \text{ fs}$  sowie unterschiedlichen Wellenlängen  $\lambda_{\text{Pump}}$ . Daraus resultierende Zerstörschwellen  $H_{\text{thr}}$  (rechts), mit unterschiedlicher Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}}$ . .... 45

Abbildung 24: Topologie von Einzelpuls-Ablationsstrukturen auf PMMA-GS, der Pulsdauer  $\tau_{H, \text{Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ , unterschiedlicher Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}}$  im UV-VIS-Bereich und verschiedenen normierten Fluenzen  $H_0$ , mit optischer und konfokaler Mikroskopie gemessen. .... 46

Abbildung 25: Fluenz aufgelöste Profiltiefe von Einzelpuls-Ablationsstrukturen auf PMMA-GS, der Pulsdauer  $\tau_{H, \text{Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ , unterschiedlichen Wellenlängen  $\lambda_{\text{Pump}}$  im UV-VIS-Bereich, mit Konfokal-Mikroskopie gemessen. Markiert ist dabei die wellenlängenabhängige Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  (rot) sowie  $1,7 \cdot H_{\text{thr}}$  (blau) für erste lokale Materialablation. .... 47

Abbildung 26: Berechneter Keldysh-Parameter in Abhängigkeit zur Fluenz  $H_0$ , für unterschiedliche Wellenlängen  $\lambda_{\text{Pump}}$ , Pulsdauer  $\tau_{H, \text{Pump}} \cong 40 \text{ fs}$  und PMMA. .... 48

Abbildung 27: Ortsaufgelöste relative Reflektivität  $\Delta R/R$  bei PMMA-GS, nach Anregung mit Pumpstrahlung  $\lambda_{\text{Pump}} = 700 \text{ nm}$ ,  $\tau_{H, \text{Pump}} \cong 40 \text{ fs}$  und Detektion durch Probestrahlung  $\lambda_{\text{Probe}} = 800 \text{ nm}$ ,  $\tau_{H, \text{Probe}} \cong 60 \text{ fs}$ , für verschiedene Verzögerungszeiten  $t$  zwischen Pump- und Probe-Strahlung sowie verschiedenen normierten Fluenzen  $H_0$ . Zum Vergleich die entstandenen Ablationsstrukturen (rechts), ermittelt durch optische Mikroskopie. .... 50

Abbildung 28: Zeitaufgelöste relative Reflektivität  $\Delta R/R$  bei PMMA-GS, in Abhängigkeit zur Verzögerungszeit  $t$  zwischen Pump- und Probestrahlung, der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 700 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Probe}} = 800 \text{ nm}$ , Pulsdauer  $\tau_{H, \text{Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ ,  $\tau_{H, \text{Probe}} \cong 60 \text{ fs}$  und verschiedenen normierten Fluenzen  $H_0$ . .... 51

Abbildung 29: Fluenz aufgelöste relative Reflektivität  $\Delta R/R$  bei PMMA-GS, unterschiedlichen Verzögerungszeiten  $t$  zwischen Pump- und Probestrahlung, der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 700 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Probe}} = 800 \text{ nm}$  sowie der Pulsdauer  $\tau_{H, \text{Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ ,  $\tau_{H, \text{Probe}} \cong 60 \text{ fs}$ . Markiert ist dabei die wellenlängenabhängige Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  (rot) sowie  $1,7 \cdot H_{\text{thr}}$  (blau) für erste lokale Materialablation. .... 53

Abbildung 30: Zeitaufgelöste Änderung der aus den gemessenen Ellipsometrieparametern  $\Delta$  und  $\Psi$  berechneten Werte für  $n$  und  $k$  (links), sowie der polarisationsabhängigen Reflexionsgrade  $R_p$  und  $R_s$  (rechts), bei PMMA-GS, der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 800 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Probe}} = 440 \text{ nm}$  sowie der Pulsdauer  $\tau_{H, \text{Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ ,  $\tau_{H, \text{Probe}} \cong 100 \text{ fs}$  und der Fluenz  $H_0 = 3,1 \text{ J/cm}^2$ . Jeder Messwert entspricht der Mittelung aus einer  $13 \times 9$  Pixel Messfläche, zentriert auf den Mittelpunkt des Wechselwirkungsbereiches. .... 54

Abbildung 31: Zeitaufgelöste relative Reflektivität $\Delta R/R$ bei PMMA-GS, in Abhängigkeit zur Verzögerungszeit $t$ zwischen Probe- und Pumpstrahlung, verschiedenen Wellenlängen $\lambda_{\text{Pump}}$ im UV-VIS-Bereich, sowie $\lambda_{\text{Probe}} = 800 \text{ nm}$ und der Pulsdauer $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ , $\tau_{\text{H,Probe}} \cong 60 \text{ fs}$ .	56
Abbildung 32: Quadrat des Durchmessers der erzeugten Strukturen in Abhängigkeit zur Fluenz $H_0$ (links), bei PMMA-GS und Einzelpuls-Abtrag, der Pulsdauer $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 60 \text{ fs}$ , sowie unterschiedliche Wellenlänge $\lambda_{\text{Pump}}$ im mid-IR-Bereich. Resultierende Zerstörschwellen $H_{\text{thr}}$ (rechts), bei Transmission durch Saphir unterschiedlicher Dicke $d_{\text{Saphir}}$ und Wellenlänge $\lambda_{\text{Pump}}$ .	60
Abbildung 33: Topologie von Einzelpuls-Ablationsstrukturen bei PMMA-GS, der Pulsdauer $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 60 \text{ fs}$ , unterschiedlichen Wellenlängen $\lambda_{\text{Pump}}$ im mid-IR-Bereich und verschiedenen normierten Fluenzen $H_0$ , mit optischer und konfokaler Mikroskopie gemessen.	62
Abbildung 34: Fluenz aufgelöste Profiltiefe einer Einzelpuls-Ablationsstruktur bei PMMA-GS, der Pulsdauer $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 60 \text{ fs}$ , unterschiedlichen Wellenlängen $\lambda_{\text{Pump}}$ im mid-IR-Bereich, mit Konfokal-Mikroskopie gemessen. Markiert ist dabei die wellenlängenabhängige Zerstörschwelle $H_{\text{thr}}$ (rot) sowie $1,7 \cdot H_{\text{thr}}$ (blau).	63
Abbildung 35: Topologie von Einzelpuls-Ablationsstrukturen bei PMMA-GS, der resonanten Wellenlängen $\lambda_{\text{Pump}} = 3,4 \text{ }\mu\text{m}$ , unterschiedlicher Pulsdauer $\tau_{\text{H,Pump}}$ und Fluenzen $H_0$ , mit optischer und konfokaler Mikroskopie gemessen.	64
Abbildung 36: Fluenz aufgelöste Profiltiefe einer Einzelpuls-Ablationsstruktur bei PMMA-GS, der resonanten Wellenlänge $\lambda_{\text{Pump}} = 3,4 \text{ }\mu\text{m}$ und unterschiedlicher Pulsdauer $\tau_{\text{H,Pump}}$ , mit Konfokal-Mikroskopie gemessen. Markiert ist dabei die wellenlängenabhängige Zerstörschwelle $H_{\text{thr}}$ (rot) sowie $1,7 \cdot H_{\text{thr}}$ (blau).	65
Abbildung 37: Berechneter Keldysh-Parameter in Abhängigkeit zur Fluenz $H_0$ , für unterschiedliche Wellenlängen $\lambda_{\text{Pump}}$ im mid-IR-Bereich, einer Pulsdauer $\tau_{\text{H,Pump}} = 60 \text{ fs}$ und PMMA (links). Für die Wellenlänge $\lambda_{\text{Pump}} = 3,4 \text{ }\mu\text{m}$ , unterschiedlicher Pulsdauer $\tau_{\text{H,Pump}}$ und PMMA (rechts).	66
Abbildung 38: Normierte Absorption $A_{\text{norm}}$ (schwarz) für PMMA, gemessen mittels ATR-Spektroskopie, verglichen mit der gaußförmigen Intensitätsverteilung eines Laserpulses (farbig) bei verschiedenen Zentralwellenlängen $\lambda$ und der Bandbreite $\Delta\lambda$ .	68
Abbildung 39: Zeitaufgelöste relative Reflektivität $\Delta R/R$ bei PMMA-GS, in Abhängigkeit zur Verzögerungszeit $t$ zwischen Probe- und Pumpstrahlung, verschiedenen Wellenlängen $\lambda_{\text{Pump}}$ im mid-IR-Bereich, $\lambda_{\text{Probe}} = 800 \text{ nm}$ sowie der Pulsdauer $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 60 \text{ fs}$ , $\tau_{\text{H,Probe}} \cong 60 \text{ fs}$ .	69
Abbildung 40: Zeitaufgelöste relative Reflektivität $\Delta R/R$ bei PMMA-GS, in Abhängigkeit zur Verzögerungszeit $t$ zwischen Probe- und Pumpstrahlung, der Wellenlänge $\lambda_{\text{Pump}} = 3,4 \text{ }\mu\text{m}$ , $\lambda_{\text{Probe}} = 800 \text{ nm}$ , verschiedener Pulsdauer $\tau_{\text{H,Pump}}$ sowie $\tau_{\text{H,Probe}} \cong 60 \text{ fs}$ .	70
Abbildung 41: Quadrat des Durchmessers der erzeugten Strukturen in Abhängigkeit zur Fluenz $H_0$ , bei unterschiedlichen PMMA-Proben und Einzelpuls-Abtrag, der Wellenlänge $\lambda_{\text{Pump}} = 800 \text{ nm}$ (links) und weitere Wellenlängen im UV-VIS, Pulsdauer $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ .	xi

Abbildung 42: Resultierende Zerstörschwellen (links) und wirkende Strahlradian (rechts) für PMMA-GS (rot) und XT-Proben (blau), bei Einzelpuls-Abtrag, unterschiedlicher Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 800 \text{ nm}$ , Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ . .....xi

Abbildung 43: Quadrat des Durchmessers der erzeugten Strukturen in Abhängigkeit zur Fluenz  $H_0$  (links), bei PMMA-GS und Einzelpuls-Abtrag, der Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 60 \text{ fs}$  (links) und  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong [140; 200; 300] \text{ fs}$  (rechts) nach Transmission durch ein Saphirkristall mit  $d_{\text{Saphir}} = 5 \text{ mm}$ , sowie unterschiedliche Wellenlängen  $\lambda_{\text{Pump}}$  im mid-IR-Bereich .....xii

Abbildung 44: Quadrat des Durchmessers der erzeugten Strukturen in Abhängigkeit zur Fluenz  $H_0$  (links), bei PMMA-GS und Einzelpuls-Abtrag, der resonanten Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 3,4 \text{ }\mu\text{m}$  und einer Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 4 \text{ ps}$ . .....xii

Abbildung 45: Resultierende Zerstörschwellen (links) und wirkende Strahlradian (rechts) bei PMMA-GS und Einzelpuls-Abtrag, bei Transmission durch Saphir unterschiedlicher Dicke  $d_{\text{Saphir}}$  und Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}}$  im mid-IR-Bereich. ....xiii

Abbildung 46: Resultierende Zerstörschwelle (oben) bzw. Keldysh-Parameter (unten) bei PMMA, für den gesamten spektral untersuchten Bereich, in Abhängigkeit zur Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}}$ , Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40 \text{ fs}$  im UV-VIS-Bereich bzw.  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 60 \text{ fs}$  im mid-IR-Bereich. ....xiii

Abbildung 47: Reflexionsverhalten von Silizium, in Abhängigkeit zum Einfallswinkel  $\beta$ , bei einer Strahlungswellenlänge von  $3390 \text{ nm}$  und unterschiedlichen Polarisationszuständen: s-polarisiert (blau) und p-polarisiert (rot). Der Brewsterwinkel liegt bei  $73,8^\circ$ . Nach [67]. .....xvi

Abbildung 48: Abschwächer als Goniometer-Aufbau. Auf der Siliziumschicht (S1), die im Brewsterwinkel zum einfallenden Laserstrahl justiert ist, werden nur s-polarisierte Anteile reflektiert. Die Edelstahlspiegel S2 und S3 führen die Laserstrahlung wieder zur Drehachse zurück (gestrichelte Linie). ..... xvii





## 1 Einleitung

Die organische Elektronik entwickelt sich rasant zu einer Alternative gegenüber konventioneller Elektronik, da organische Werkstoffe, wie zum Beispiel PMMA, in wesentlich kostengünstigeren und umweltfreundlicheren Fertigungsverfahren verarbeitet werden können als anorganische Materialien [1]. Die durch Druckverfahren hergestellten Funktionsschichten, wie die einer organischen Solarzelle, sind hochflexibel und ermöglichen die Integration auf jeder biegsamen Fläche, beispielsweise in Bekleidung oder auf Taschen [2]. Um die notwendige Strukturauflösung integrierter Elektronikschaltkreise zu erreichen, kann die Mikrostrukturierung durch Laserablation realisiert werden [3].

Eine Mikrostrukturierung mit gepulster UV-Laserstrahlung ermöglicht hohe Ablationsraten, die photochemische Ablation schädigt jedoch aufgrund direktem Bindungsbruch die molekulare Struktur organischer Verbindungen und begrenzt ihre Funktionalität und Lebensdauer [4]. **Resonant-Infrarote Laserablation** (RIA) mit Laserstrahlung im mid-IR-Bereich ermöglicht alternativ eine direkte Anregung molekularer Schwingungsübergänge [5]. Aufgrund der niedrigeren Photonenenergie werden Molekülverbindungen nicht direkt aufgetrennt, wodurch ein übermäßiger Materialschaden vermieden wird. Eine materialspezifische Absorption ermöglicht außerdem eine hohe Schichtselektivität, erfordert allerdings Laserstrahlung mit einer abstimmbaren Wellenlänge. Neben den Vorteilen der Anregung durch infrarote Laserstrahlung wird jedoch auch eine erhöhte thermische Belastung des Materials um die Bearbeitungszone herum induziert. Die geringe Wechselwirkungszeit ultrakurz gepulster Laserstrahlung mit dem Material verringert die thermische Beeinflussung, durch die hohen Fluenzen und Intensitäten können jedoch nichtlineare Absorptionsmechanismen die Materialablation beeinflussen.

In Abhängigkeit von Pulsdauer, Fluenz und Wellenlänge der verwendeten Laserstrahlung sowie dem Absorptionsspektrum des verwendeten Materials wird der Ablationsprozess sowohl durch lineare als auch nichtlineare Absorption gesteuert [6, 7]. Mit Pump-Probe-Messtechniken, wie zeitaufgelöste Reflektometrie oder Ellipsometrie, können die polarisationsabhängigen Reflexionskoeffizienten  $r_{p,s}$  während und nach der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung, sowohl zeitlich als auch räumlich hoch aufgelöst detektiert werden. Aus den dabei gewonnenen Messwerten kann anschließend auf weitere optische Materialeigenschaften, wie dem komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}$  oder der Schichtdicke  $d$  einer auf einem Substrat befindlichen Schicht, geschlossen werden [8–10]. In Verbindung mit einem in der Wellenlänge abstimmbaren Laser können

zusätzlich spektral aufgelöste Messungen, beispielsweise Untersuchungen zur spektralen Abhängigkeit von Absorption und Ablation durch Laserstrahlung, durchgeführt werden.

In dieser Arbeit sollen anhand von Untersuchungen zur Wechselwirkung ultrakurz gepulster Laserstrahlung (Pulsdauer  $40 \text{ fs} \leq \tau_H \leq 4,5 \text{ ps}$  sowie Wellenlänge  $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 20 \text{ }\mu\text{m}$ ) mit PMMA, als ausgewählter Vertreter organischer Materialien, das Auftreten unterschiedlicher Absorptionsmechanismen nachgewiesen werden. Dabei sollen zum einen lineare (direkte Elektronenionisation und molekulare Resonanzanregung) als auch nichtlineare Prozesse (Tunnelionisation und Multiphotonenionisation) betrachtet werden. Dazu wird ein vorhandener Pump-Probe-Versuchsaufbau, welcher bereits zeitlich und räumlich aufgelöste Messungen ermöglicht [10], durch die Integration einer auf ein breites Wellenlängenspektrum angepassten Strahlführung auf spektral aufgelöste Diagnostik erweitert. Erste Pump-Probe-Messungen, in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Fluenz, sollen den zeitlich und räumlich aufgelösten Verlauf der Ablation von PMMA mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung abbilden, wodurch eine Unterscheidung zwischen linearen als auch nichtlinearen Prozessen vorgenommen werden kann. Durch die Ergebnisse wird schließlich die Realisierbarkeit einer Resonant-Infraroten Modifikation und Ablation organischer Materialien untersucht, welche die Grundlage späterer Forschungsarbeiten zum Thema Mikrostrukturierung durch RIA-Prozesse bilden soll.

## 2 Stand der Technik

Aufgrund der nichtleitenden Eigenschaft eines Dielektrikums sind diese Materialien über große spektrale Bereiche für kurzgepulste Laserstrahlung im Nanosekundenbereich transparent, wodurch sowohl eine direkte Absorption der Laserstrahlung als auch Materialablation nicht möglich ist [6, 11, 12]. Mit der Entwicklung der Ultrakurzpulslaser, welche Laserstrahlung mit einer Pulsdauer im Piko- bis Femtosekundenbereich emittieren, ist durch Ausnutzung nichtlinearer Effekte, wie Multiphotonen- oder Tunnelionisation, eine Absorption der Laserstrahlung auch in eigentlich nicht wechselwirkenden Wellenlängenbereichen möglich. Wichtung und Ablauf der verschiedenen nichtlinearen Wechselwirkungsprozesse wird dabei bis heute kontrovers diskutiert [13–18].

Bei der Mikrostrukturierung organischer Dielektrika ist die direkte Anregung von Molekülbewegungen, wie Knick-, Streck- und Rotationsschwingungen [5, 19, 20], als Absorptionsmechanismus von besonderem Interesse. Die Energie des als molekulare Resonanzanregung bekannten Prozesses wird in Gitterschwingungen absorbiert und danach innerhalb von Femto- bis Pikosekunden in das Gitter übertragen [5]. Im Gegensatz zu einer direkten Elektronenionisation oder Absorption durch nichtlineare Prozesse, wo die Photonenenergie erst vom Elektronensystem absorbiert wird, werden keine Molekülbindungen aufgebrochen und die Materialstruktur nicht nachhaltig geschädigt [2]. Stattdessen wird die Energie durch Gitterschwingungen in den Festkörper übertragen und das Material infolgedessen aufgeheizt. Molekulare Resonanzanregung erfordert eine spektrale Abstimmung der Laserstrahlung auf die Frequenz der molekularen Schwingung, die spektroskopisch als materialspezifische Absorptionsbanden detektiert werden können und im mid-IR-Bereich vorzufinden sind [21]. Unter Verwendung von Kurzpulslasern im Mikro- [5] und Nanosekundenbereich [19] konnte bereits erfolgreich eine photothermische Ablation von Polystyrene bzw. PMMA im mid-IR-Bereich realisiert werden.

In den Untersuchungen von Naithani et al. [19] wurde die spektrale Abstimmbarkeit der Laserquelle durch einen optisch parametrischen Oszillator (OPO) realisiert, wobei die verwendete Laserstrahlung einer kurzgepulsten und schmalbandigen Laserstrahlung entspricht. Durch Abstimmung der Laserstrahlung auf eine für PMMA resonanten Wellenlänge  $\lambda = 3,4 \mu\text{m}$  sowie einer Pulsdauer  $\tau_H = 15 \text{ ns}$  konnten Abtragsstrukturen bei dünnen Schichten (Schichtdicke  $d = 650 \text{ nm}$  und  $1300 \text{ nm}$ ), mit einer ermittelten Ablationsschwelle von  $H_{\text{abl}} = 6,5 \text{ J/cm}^2$ , realisiert werden. Der dabei postulierte Ablationsmechanismus ist ein photothermischer Prozess und die Schichten wurden im

Wechselwirkungsbereich vollständig bis zum Substrat abgetragen. Die reine Betrachtung als photothermischer Prozess muss daher in Frage gestellt werden, da bei sehr dünnen Schichten auch eine Wechselwirkung der Laserstrahlung mit dem Substrat stattfindet und dadurch auch ein photomechanischer Ablationsmechanismus erwartet werden kann.

Johnson [5] verwendete in seinen Untersuchungen einen freien Elektronenlaser (FEL), dessen allgemeines Grundprinzip auf einem Teilchenbeschleuniger zur Erzeugung relativistischer Elektronen basiert (SASE), welche ein Magnetfeld durchlaufen und dadurch zu Transversalbewegungen gezwungen werden. Die bei diesen Bewegungen emittierte Strahlung entspricht in ihren Eigenschaften, wie der sehr hohen Kohärenz, der einer Laserstrahlung [22]. Die dabei entstehende Pulsform entspricht einem 4  $\mu$ s langen Pulsburst, welcher einige tausend Einzelpulse, mit einer Pulsdauer von jeweils  $\tau_H = 1$  ps und einem zeitlichen Abstand zueinander von mehreren hundert Pikosekunden, beinhaltet. Damit weist die Strahlung eines freien Elektronenlasers auch Merkmale einer ultrakurz gepulsten Laserquelle auf, wodurch Eigenschaften wie das Zeit-Bandbreite-Produkt und die daraus resultierende Polychromasie der Laserstrahlung an Bedeutung gewinnen. Nichtsdestotrotz erfolgt die Charakterisierung einer solchen Strahlungsquelle im Allgemeinen als kurzgepulste  $\mu$ s-Quelle.

Der in ein spektrales Absorptionsmaximum absorbierte energetische Anteil polychromatischer Laserstrahlung ist im Allgemeinen verringert. Die Verwendung ultrakurzer Laserpulse erhöht außerdem die Wahrscheinlichkeit auftretender nichtlinearer Effekte, wodurch die Beschreibung einer Materialablation durch einen reinen RIA-Prozess nicht sinnvoll ist.

Diese exemplarischen Beispiele von Untersuchungen anderer Autoren zu Resonant-Infraroter Ablation zeigen, dass der dabei postulierte Nachweis einer solchen Ablation ohne ausreichende Berücksichtigung anderer Absorptionsmechanismen erfolgte und daher in Frage gestellt werden muss. Diese Fragestellung zu klären, ist eine wichtige Motivation in dieser Abschlussarbeit. Die experimentellen Untersuchungen sollen daher insbesondere den Einfluss nichtlinearer Absorptionsmechanismen nahe einer resonanten Wellenlänge im mid-IR aufzeigen.

## 3 Theorie & Grundlagen

### 3.1 Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung

#### 3.1.1 Absorption von Laserstrahlung

Bei der Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Materie finden unterschiedliche Prozesse, wie Transmission und Reflexion der Strahlung an der Materialoberfläche, sowie Absorption im Material statt. Die jeweiligen Prozessanteile sind direkt von der Wellenlänge und Polarisation, indirekt von der Intensität bzw. Fluenz der Laserstrahlung, sowie der Schichtdicke und weiteren Materialparametern wie der molekularen Struktur der Materie, im Falle von einem organischen Material, abhängig. Für eine energetische Betrachtung ist meist nur der Absorptionsprozess bestimmend, da bei Transmission und Reflexion der Strahlung keine Energie in das Material übertragen wird, sofern die Betrachtung über ein reines Substratmodell erfolgt.

Die eingetragene Energie pro Volumeneinheit bestimmt dabei, welche dominierenden Absorptionsmechanismen im Material stattfinden, wobei die charakteristische Größe bei einer räumlich gaußförmig verteilten radialsymmetrischen Fluenzverteilung

$$H(r) = H_0 \cdot e^{-2 \cdot \left(\frac{r}{w_0}\right)^2} \quad (3.1)$$

und linearen Absorptionsprozessen die orts aufgelöste Spitzenfluenz  $H_0$  mit

$$H_0 = 2 \cdot \frac{Q_P}{\pi \cdot w^2} = 2 \cdot \frac{P_{AV}}{\pi \cdot f_P \cdot w^2} \quad (3.2)$$

darstellt, ermittelbar über eine direkte Messung der mittleren Leistung  $P_{AV}$ , dem Strahlradius  $w$  sowie bekannter Pulsrepetitionsrate  $f_P$ . Auf der anderen Seite stellt bei nichtlinearen Absorptionsprozessen, insbesondere bei ultrakurz gepulster Laserstrahlung, die Spitzenintensität  $I_0$  mit

$$I_0 = \frac{4 \cdot Q_P}{\tau_H \cdot w^2} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi^3}} = \frac{2 \cdot H_0}{\tau_H} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \quad (3.3)$$

den dominierenden Parameter dar und kann aus der Spitzenfluenz  $H_0$  und der Pulsdauer  $\tau_H$  berechnet werden. Ist die zeitliche Intensitätsverteilung ebenfalls gaußförmig, wird diese mit

$$I(t) = I_0 \cdot 2^{-\left(\frac{2t}{\tau_H}\right)^2} \quad (3.4)$$

berechnet. Die Änderung der Strahlungsintensität  $I$  nach Transmission durch ein homogen absorbierendes Material mit einer Materialtiefe  $z$  kann durch das Lambert-Beersche Gesetz mit

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha \cdot I \text{ und} \quad (3.5)$$

$$I(z, t) = (1 - R) \cdot I(t) \cdot e^{-\alpha z} \quad (3.6)$$

beschrieben werden, wobei  $R$  den Reflexionsgrad an der Grenzfläche und  $\alpha$  den wellenlängen- und materialspezifischen Absorptionskoeffizienten darstellen. Der Kehrwert des Absorptionskoeffizienten wird als *optische Eindringtiefe*  $\delta = \alpha^{-1}$  der Strahlung bezeichnet und stellt die Größe dar, an dem die relative Intensität nur noch einem 1/e-Anteil oder ca. 37% der Ausgangsintensität entspricht.

Für die Realisierung einer Phasenumwandlung im Material, verursacht durch die Wechselwirkung mit der Laserstrahlung, muss eine minimale und materialspezifische Energiedichte erreicht werden, die als *Schwellfluenz* bezeichnet wird. Für verschiedene Prozesse, wie einem Aufschmelzen und Wiedererstarren, oder einer Ablation des Materials, können unterschiedliche Schwellfluens bestimmt werden. In dieser Arbeit ist mit der *Zerstörschwelle*  $H_{thr}$  die Fluenz für beginnende Oberflächenzerstörung, erkennbar an einen optisch veränderten oder modifizierten Bereich, und mit der *Ablationsschwelle*  $H_{abl}$  die Fluenz für beginnenden Materialabtrag, erkennbar an einer nachweisbaren Abtragstiefe und bezogen auf die unbeeinflusste Substratoberfläche, definiert.

### 3.1.2 Lineare Absorptionsmechanismen

Die unterschiedlichen linearen Absorptionsmechanismen von Photonen sind in Abbildung 1 dargestellt, wobei grundlegend zwischen *Elektronenanregung* und *molekularer Resonanzanregung* unterschieden wird. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit auf den Absorptionsmechanismen von Dielektrika liegt, wird das Absorptionsverhalten von Metallen und Halbleitern nicht im Detail behandelt.

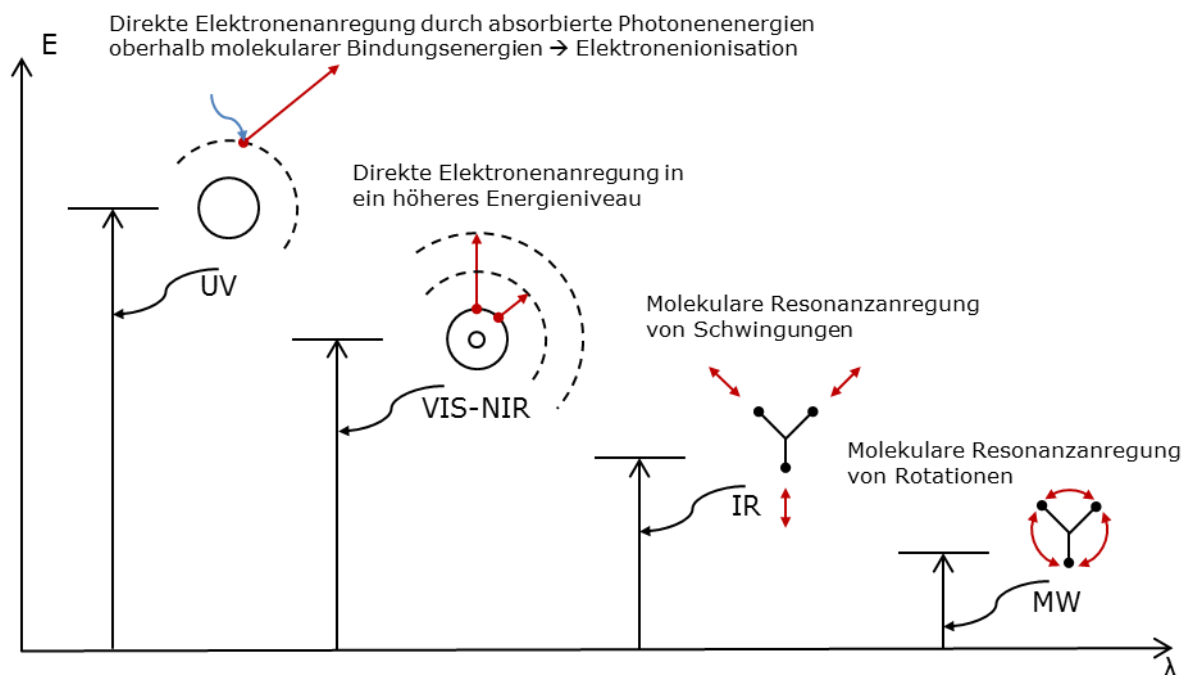


Abbildung 1: Schematische Darstellung energetischer Übergänge nach linearer Strahlungsabsorption. Elektronenionisierende Absorption im UV-Bereich bei gleichzeitigem Aufbrechen molekularer Bindungen erfolgt insbesondere bei Dielektrika, während eine Elektronenanregung von Ladungsträgern im VIS-NIR-Bereich für Metalle charakteristisch ist. Bei höheren Wellenlängen erfolgt keine Elektronenanregung mehr, stattdessen kann eine auf spezifische Molekülbewegungen abgestimmte molekulare Resonanzanregung erfolgen.

Bei der direkten Elektronenanregung wechselwirken die Photonen mit Elektronen im Valenz- oder Leitungsband des Materials und regen bei einer Absorption die Elektronen energetisch an. Dabei wechselwirkt während der Absorption immer nur ein Photon mit einem Elektron. Während bei metallischen Festkörpern freie Ladungsträger auch bei geringeren Photonenenergien (VIS und NIR) direkt angeregt werden können, besitzen nichtmetallische Festkörper, insbesondere Dielektrika, zwischen dem Valenz- und Leitungsband eine energetische Bandlücke in einer Größenordnung von mehreren Elektronenvolt. Strahlung wird bei linearer Absorption nur dann absorbiert, wenn die Energie eines Photons mindestens der Energie der Bandlücke entspricht. Bei den meisten Dielektrika wird die notwendige Mindestenergie zu direkter Elektronenanregung erst im UV-Bereich erreicht [11, 12]. In diesem spektralen Bereich kann die Energie der wechselwirkenden Photonen größer sein als die Bindungsenergie der im Material

existierenden Molekülverbindungen. Bindungselektronen können hierbei in einem photoionisierenden Prozess aus dem Material austreten, wodurch dies auch als eine *Elektronenionisation* bezeichnet wird. Die zu überwindende energetische Bandlücke, welche nun gleichzeitig dem Ionisierungspotential eines Materials entspricht, kann spektroskopisch als sogenannte UV-Absorptionskante ermittelt werden.

Neben der direkten Elektronenanregung kann Strahlung auch durch *molekulare Resonanzanregung* absorbiert werden [5, 19]. Moleküle bestehen grundlegend aus einem System von  $N$  Atomen, welche durch Bindungskräfte miteinander verbunden und zueinander beweglich sind. Die Atombewegungen werden als Molekülschwingungen definiert und können in erster Näherung mit dem Modell eines harmonischen Oszillators beschrieben werden, wodurch nur bestimmte Schwingungs- und Rotationszustände entsprechend der Freiheitsgrade eines Moleküls möglich sind. Eine Wechselwirkung zwischen dem Molekül und elektromagnetischer Strahlung ist nur dann möglich, wenn im Molekül bewegliche elektrische Ladungen bzw. Ladungsschwerpunkte zur Verfügung stehen, was beispielsweise bei einem Dipol-Molekül der Fall ist. Im Falle der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung richtet sich der Dipol in Richtung des elektrischen Feldes aus und wird zu Bewegungen angeregt. Zur Anregung einer Molekülschwingung und folglich der Absorption von Laserstrahlung muss also die Frequenz der Laserstrahlung der Frequenz der molekularen Schwingung entsprechen, welche sich meistens im mittleren Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums befindet. Die energetischen Resonanz-Übergänge sind als charakteristische lokale Absorptionsbanden ermittelbar und entsprechen den einzelnen Molekülschwingungen, welche in der Infrarotspektroskopie zur Identifizierung des Elementaufbaus eines Materials genutzt werden [23, 24].

Molekulare Resonanzanregung kann auch im benachbarten nahinfraroten Bereich aufgrund harmonischer Schwingungszustände höherer Ordnung erfolgen [25]. Die dabei auftretenden Absorptionsbanden sind jedoch schwächer als im mittleren Infrarotbereich und spektroskopisch kaum voneinander unterscheidbar, weswegen sie bei der Materialablation und auch in der Messtechnik von geringerer Bedeutung sind [26].



### 3.1.3 Nichtlineare Absorptionsmechanismen

Bei Strahlung mit Wellenlängen zwischen dem sichtbaren (VIS) und mittleren Infrarotbereich (mid-IR) ist die Photonenenergie, aufgrund der energetischen Bandlücke von Dielektrika, nicht ausreichend für Interbandübergänge, wodurch das Material für diesen Spektralbereich transparent ist. Die Anregung der Elektronen von Valenz- in das Leitungsband ist meist nur durch nichtlineare Prozesse, wie der Multiphotonen- und Tunnelionisation, möglich und tritt bei Dielektrika insbesondere bei der Wechselwirkung mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung bei Intensitäten im Bereich von  $\text{GW}/\text{cm}^2$  bis  $\text{TW}/\text{cm}^2$  auf [27].

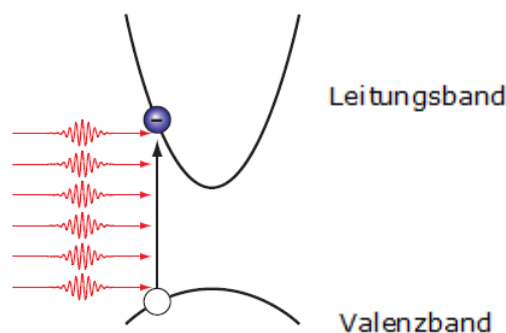


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Multiphotonenionisation. Eine quasi-gleichzeitige Absorption mehrerer Photonen (hier ein 6-Photonen-Prozess) ermöglicht einen Interbandübergang und die Anregung von Elektronen in das Leitungsband. Aus [18].

Bei der *Multiphotonenionisation* wird nach Abbildung 2 ein gebundenes Elektron durch quasi-gleichzeitige<sup>1</sup> Absorption von  $k$  Photonen in ein höheres reelles Energieniveau angeregt, wobei mit  $E_{\text{ph}} \cdot k > E_{\text{G}}$  die energetische Summe der beteiligten Photonen oberhalb der Bandlücke  $E_{\text{G}}$  liegen muss. Für eine Zwei-Photonenabsorption entspricht dies beispielsweise einem Zeitintervall von 0,1 Femtosekunden [28]. Aufgrund der für diesen Prozess notwendigen hohen zeitlichen und räumlichen Photonendichte sinkt die Wahrscheinlichkeit einer  $k$ -Photonenabsorption, mit steigender Anzahl notwendiger Photonen  $k$ , um jeweils ein bis zwei Größenordnungen [16].

<sup>1</sup> Quasi-gleichzeitig bedeutet eine Absorption innerhalb der Lebensdauer quantenmechanischer (virtueller) Energiezwischenniveaus.

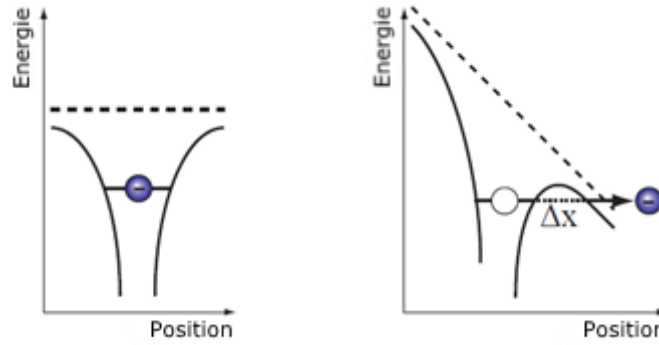


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Tunnelionisation. Ein elektromagnetisches Feld verzerrt das Bindungspotential des Elektrons, wodurch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit das Tunneln in einen ungebundenen Zustand möglich ist. Aus [18].

Die energetische Bandlücke kann im Festkörper anstelle der molekularen Bindungsenergie auch als eine endliche Potentialbarriere definiert werden [18]. Bei dem als *Tunnelionisation* bezeichneten Prozess verzerrt nach Abbildung 3 die im Wechselwirkungsbereich vorliegende elektrische Feldstärke, verursacht durch das elektromagnetische Feld der Laserstrahlung, die Bandstruktur des Festkörpers. Gebundene Elektronen im Valenzband können dadurch mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit eine Potentialbarriere zu erlaubten energetischen Zuständen quantenmechanisch „durchtunneln“ [29, 30]. Üblicherweise ist für diesen nichtlinearen Prozess eine sehr hohe Strahlungsintensität, verursacht durch ultrakurz gepulste Laserstrahlung, notwendig.

Da beiden nichtlinearen Prozessen derselbe Mechanismus zugrunde liegt, nämlich das quantenmechanische Überwinden eines Potentials zur Erzeugung freier Ladungsträger, sind sie in ihrer Wirkung nicht voneinander zu unterscheiden. Zur Ermittlung des dominierenden nichtlinearen Absorptionsmechanismus kann aus dem Verhältnis der Tunnelzeit  $1/\omega_t$  zur Kreisfrequenz der Laserstrahlung  $\omega$  der *Keldysh-Parameter*  $\gamma$  [17] mit

$$\gamma = \frac{\omega}{\omega_t} = \frac{\omega}{e} \cdot \sqrt{\frac{m_e^* \cdot c_0 \cdot n \cdot \varepsilon_0 \cdot E_G}{I}} \quad (3.7)$$

bestimmt werden, wobei  $n$  der Brechzahl,  $E_G$  der Bandlücke und die effektive Elektronenmasse  $m_e^*$  des Materials, sowie  $I$  der Intensität der Laserstrahlung entspricht, während die Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c_0$ , die Elementarladung  $e$  und die elektrische Feldkonstante  $\varepsilon_0$  Naturkonstanten sind. Ist die Intensität der Laserstrahlung sehr hoch, resultiert  $\gamma \ll 1$ , wodurch die Kreisfrequenz der Laserstrahlung  $\omega$  klein gegenüber der Tunnelfrequenz  $\omega_t$  ist. Damit ist Tunnelionisation gegenüber der Multiphotonenionisation

als Mechanismus wahrscheinlicher und die Ionisierungswahrscheinlichkeit einer hohen  $k$ -Photonen-Absorption ist gering. Ein Keldysh-Parameter  $\gamma \gg 1$  entspricht wiederum großen Laserfrequenzen sowie niedrigen Tunnelfrequenzen, bedingt durch moderate Strahlungsintensitäten, wodurch Multiphotonenionisation dominiert. Ist keine der beiden Bedingungen erfüllt und entspricht  $\gamma \approx 1$ , ist das Auftreten beider Effekte gleich wahrscheinlich [31]. Für ultrakurz gepulste Laserstrahlung muss die Schwingungsenergie der Elektronen aufgrund der Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld ebenfalls berücksichtigt werden, weswegen nach Keldysh [16, 17] die Bandlücke  $E_G$  durch das effektive Ionisierungspotential über

$$\tilde{E}_G = E_G + \frac{1}{4m} \left( \frac{e \cdot E}{\omega} \right)^2 \quad (3.8)$$

ersetzt wird, wobei  $E$  der elektrischen Feldstärke und

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_l^*} \quad (3.9)$$

dem Kehrwert der reduzierten effektiven Masse eines gebundenen Elektron-Loch-Paares entspricht [32]. Für reine Multiphotonen-Prozesse kann über den Keldysh-Parameter  $\gamma$  das effektive Ionisierungspotential aus Formel (3.8) vereinfacht mit

$$\tilde{E}_G = E_G \cdot \left( 1 + \frac{1}{4\gamma^2} \right) \quad (3.10)$$

dargestellt werden [16], wodurch sich analog dazu auch die Anzahl notwendiger Photonen  $k$  für eine Multiphotonenabsorption erhöht. Über den Keldysh-Parameter kann allerdings noch keine Aussage über eine mögliche Absorption durch nichtlineare Prozesse getroffen werden, weswegen bei Anwendung dieses Parameters nichtlineare Absorption vorausgesetzt wird.

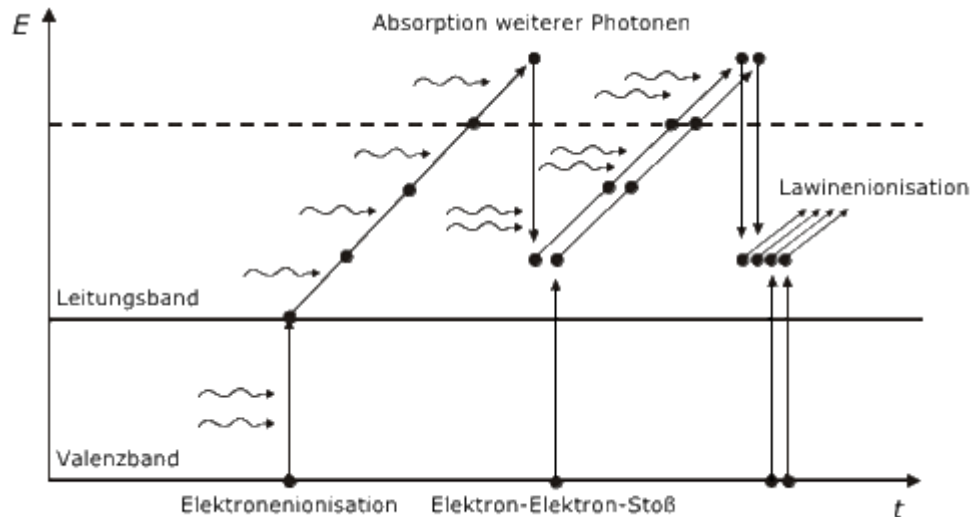


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Lawinenionisation. Bereits angeregte Elektronen im Leitungsband können durch Absorption weiterer Photonen kinetische Energie aufnehmen. Durch Stoßprozesse können weitere Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband ionisiert werden. Aus [16].

Alle bisher genannten Prozesse der Elektronenanregung generieren durch Interbandübergänge (Übergänge vom Valenz- in das Leitungsband) angeregte quasi-freie Ladungsträger, welche nun auch Photonen mit  $E_{ph} < E_G$  durch Intrabandübergänge (Übergänge innerhalb eines Bandes) absorbieren können (Abbildung 4). Vereinfacht betrachtet entspricht dies der Aufnahme von Energie im als inverse Bremsstrahlung bekannten Absorptionsprozess, indem schwach gebundene Ladungsträger in höhere Energiezustände angeregt werden.

Erreichen diese angeregten „Saatelektronen“ eine kinetische Energie oberhalb des effektiven Ionisierungspotentials  $\tilde{E}_G$ , werden sie entweder zu ungebundenen, freien Elektronen und verlassen den Festkörper, oder regen durch Stoßprozesse weitere Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband an [14]. Da sich dieser Prozess für die Dauer der Bestrahlung, d.h. der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung beliebig oft wiederholen kann, können im als *Lawinenionisation* (auch *Avalanche-Ionisation* genannt) bekannten Prozess lawinenartig weitere Elektronen angeregt werden. Die minimal notwendige kinetische Energie eines Elektrons für eine Stoßionisation entspricht  $1,5 \cdot \tilde{E}_G$  [16, 32]. Für Laserstrahlung mit sehr geringer Pulsdauer ( $\tau_H < 25$  fs) kann Lawinenionisation vollständig vernachlässigt werden, da die Pulsdauer geringer als die Anregungsdauer quasi-freier Elektronen im Leitungsband ist. Mit größerer Pulsdauer ( $\tau_H > 100$  fs) gewinnt der Mechanismus einer Lawinenionisation an Bedeutung [32], gleichzeitig sinkt die Ionisationswahrscheinlichkeit nichtlinearer Prozesse, aufgrund der geringeren Strahlungsintensität, ab.

### 3.1.4 Ratengleichung der freien Ladungsträgerdichte

Alle bisher betrachteten Prozesse tragen zur Erzeugung freier Ladungsträger bei, wodurch bei nichtlinearen Prozessen ein für die betrachtete Wellenlänge ursprünglich transparentes Material mit Überschreiten einer kritischen Dichte an freien Elektronen

$$n_{e,cr} = \omega^2 \cdot \frac{m_e^* \cdot \varepsilon_0}{e^2} \quad (3.11)$$

absorbierend und reflektierend wird, wobei  $m_e^*$  der effektiven Elektronenmasse entspricht [16]. Typische kritische Dichten freier Elektronen für Dielektrika liegen in einer Größenordnung  $n_{e,cr} = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [18]. Dabei trägt oftmals nicht nur ein, sondern mehrere Absorptionsmechanismen zur Ionisation bei, wobei energetische Verlustprozesse – wie der Bildung von Störstellen, der Rekombination von Elektron-Loch-Paaren [15, 33], der Diffusion von Ladungsträgern aus der Wechselwirkungszone [34], oder der Bindung eines angeregten Elektrons an ein Loch im Valenzband (Exziton) oder einer Störstelle im Gitter (STE) [35] – die Dichte freier Elektronen wieder vermindern und ebenfalls einbezogen werden müssen.

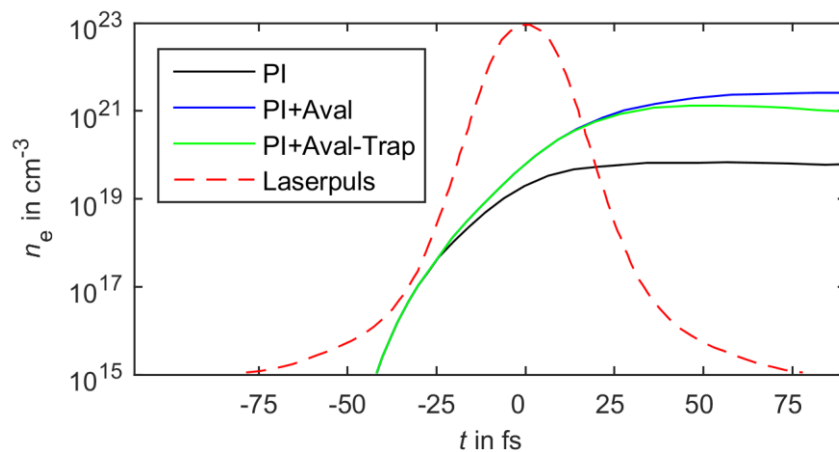


Abbildung 5: Beispielhafter Verlauf einer steigenden Dichte freier Elektronen durch die Prozesse nichtlinearer Photoionisation (PI), Lawinenionisation (Aval) und Bildung von STE (Trap). Nach [35].

Abbildung 5 zeigt beispielhaft die zeitliche Entwicklung der Dichte freier Elektronen durch eine Wechselwirkung ultrakurz gepulster Laserstrahlung mit einem Dielektrikum, bei Berücksichtigung verschiedener Prozesse, wie nichtlineare Photoionisation, Lawinenionisation und Bildung von Störstellen-Exzitonen (STE). Die Prozesse einer Ladungsträgerdiffusion, Störstellenbildung und Rekombination können bei ultrakurz gepulster Laserstrahlung im Femtosekunden-Bereich vernachlässigt werden, da diese in Zeitskalen von Pikosekunden bis Mikrosekunden ablaufen [18]. Das Auftreten der verschiedenen Prozesse kann in der Elektronendynamik mit der Ratengleichung der quasifreien Elektronendichte

$$\frac{dn_e}{dt} = \left(\frac{dn_e}{dt}\right)_{\text{Photo}} + \left(\frac{dn_e}{dt}\right)_{\text{Aval}} - \left(\frac{dn_e}{dt}\right)_{\text{Trap}} \quad (3.12)$$

beschrieben werden [13–15]. Dabei stellen Multiphotonenionisation, Tunnelionisation sowie Lawinenionisation jeweils Ladungsträger-generierende Prozesse und die Bindung eines Exzitons an einer Störstelle einen Ladungsträger-mindernden Prozess dar. Die Ionisationsrate der Lawinenionisation mit

$$\left(\frac{dn_e}{dt}\right)_{\text{Aval}} = \alpha_{\text{Aval}} \cdot n_e \cdot I(t) \quad (3.13)$$

ist direkt proportional zur Anzahl vorhandener Ladungsträger  $n_e$  und der Intensität der Strahlung  $I$  [16], wobei  $\alpha_{\text{Aval}}$  einem materialspezifischen Ionisationskoeffizienten entspricht. Hier wird allerdings nicht berücksichtigt, dass freien Elektronen durch Intrabandübergänge kinetische Energie zugeführt werden muss, bevor durch Stoßionisation weitere Elektronen angeregt werden können. Zur Korrektur der Lawinenionisationsrate existieren verschiedene Ansätze, wie der Beschreibung unterschiedlicher Energiezustände der freien Elektronen nach Rethfeld et al. [14], oder dem Einführen einer so genannten Retardierungszeit nach Kennedy et al. [36].

Die Einfangrate von Exzitonen durch Störstellen, dem so genannten „Trapping“ kann mit der Zeitkonstante  $\tau_{\text{Trap}}$  über

$$\left(\frac{dn_e}{dt}\right)_{\text{Trap}} = -\frac{n_e}{\tau_{\text{Trap}}} \quad (3.14)$$

beschrieben werden [18], welche am Beispiel eines  $\text{SiO}_2$ -Dielektrikums mit  $\tau_{\text{Trap}} = 100\text{--}150$  fs angegeben ist [18, 37, 38]. Die kombinierte Ionisationsrate einer nichtlinearen Absorption wird durch die Mechanismen Multiphotonenionisation und Tunnelionisation beschrieben. Ausgehend von einem elektrischen Feld, welches auf eine Materialoberfläche mit der Elektronendichte  $n_0 - n_e$  wirkt, beschreibt Keldysh [17] die kombinierte Ionisationsrate von Elektronen durch den Keldysh-Formalismus, auf welchen in dieser Arbeit jedoch nur verwiesen werden soll [16–18]. Für  $\gamma \gg 1$  vereinfacht sich der Zusammenhang der Ionisationsrate nach dem Keldysh-Formalismus zu

$$\left(\frac{dn_e}{dt}\right)_{\text{MPI}} = \sigma_k \cdot I(t)^k \quad (3.15)$$

wobei der MPI-Koeffizient  $\sigma_k$  eine materialspezifische Größe für einen  $k$ -Photonen-Prozess ist [15, 31].

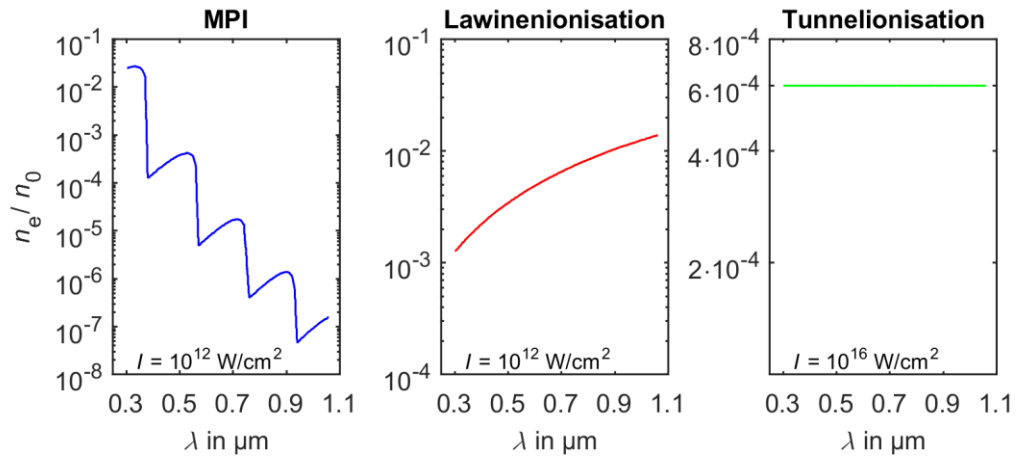


Abbildung 6: Simulierte Wellenlängenabhängigkeit der normierten Dichte freier Elektronen  $n_e/n_0$ , angeregt durch Multiphotonenionisation (links), Lawinenionisation (mittig) und Tunnelionisation (rechts) bei destilliertem Wasser. Nach [16].

Vogel et al. [16] konnten in ihrer Forschung durch Experimente und Modellierung eine spektrale Abhängigkeit der Multi-Photonen-Ionisation sowie der Lawinenionisation zeigen (Abbildung 6 links und mitte), während die Wahrscheinlichkeit einer Tunnelionisation unabhängig von der Wellenlänge ist, gleichzeitig aber höhere Intensitäten erfordert (Abbildung 6 rechts). Bei gleichbleibender Fluenz  $H_0$  und steigender Wellenlänge  $\lambda$ , sowie dadurch sinkender Photonenenergie  $E_{\text{ph}}$ , erhöht sich stetig die Photonendichte, wodurch die Ionisationsrate der Lawinenionisation als auch der Multiphotonenionisation steigt. Bei einem spektral bedingten Übergang einer  $k$ -Photonenionisation mit  $k = k + 1$  findet eine sprunghafte Verringerung der Ionisationsrate statt, wodurch insgesamt die Wahrscheinlichkeit einer Ionisation mit größerem  $k$  stark abnimmt (Abbildung 6 links). Die Berechnung und vollständige Interpretation der Ionisationsraten kann über das Keldysh-Modell erfolgen [17].

### 3.1.5 Energiediffusion und Ablationsprozesse

Unter Ablationsprozessen ist der Abtrag von Material durch die Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung zu verstehen und ist die Folge der Strahlungsabsorption, Energiediffusion in das Material und Phasenumwandlung (Abbildung 7).

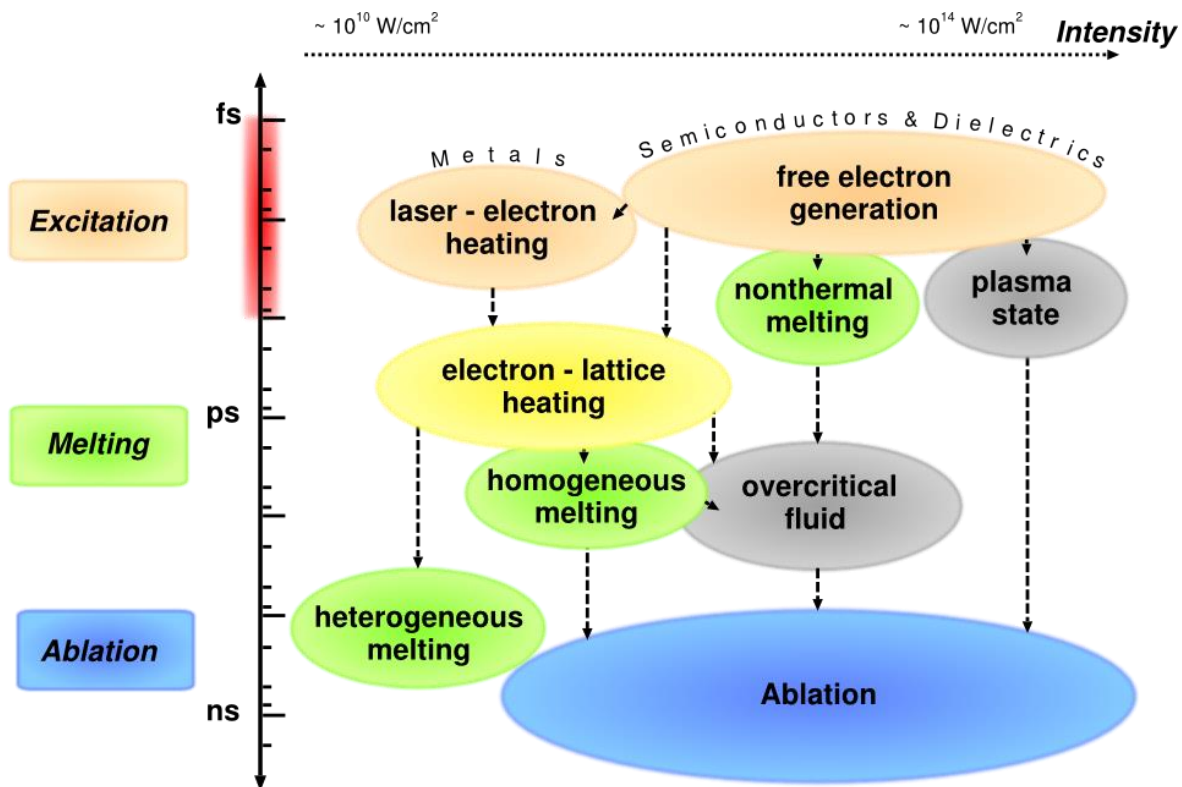


Abbildung 7: Schematische Darstellung der physikalischen Prozesse bei der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung. Aus [39].

Bei der Betrachtung der unterschiedlichen Ablationsmechanismen, in Abhängigkeit der verwendeten Laserstrahlung, wird bei Dielektrika allgemein zwischen photochemischer und photothermischer Ablation unterschieden, während bei dünnen Schichten auch eine photomechanische Ablation einsetzen kann.

Der allgemeinere Ansatz eines Ablationsprozesses ist die *photothermische Ablation*, wobei die Absorption der Laserstrahlung bei Dielektrika durch molekulare Resonanzanregung stattfinden kann und initial kein Bindungsbruch realisiert wird. Die absorbierte Energie diffundiert über Gitterschwingungen in das Material, bei einer ausreichend hohen Energiedichte kann über dem thermischen Vorgang des Erhitzen-Schmelzen-Verdampfens Material abgetragen werden, wobei um den Absorptionsbereich eine wärmebeeinflusste Zone entsteht [5]. Bei hohen Strahlungsintensitäten kann das Material, durch eine schnelle Materialüberhitzung oberhalb der Verdampfungstemperatur, explosionsartig in einem Gemisch aus Dampf und Schmelze (Phasenexplosion), oder sogar vollständig getrenntem Dampf- und



flüssigem Schmelzanteil (Phasenseparation), entweichen [11, 40]. Gleichzeitig erhöht sich mit steigender Strahlungsintensität aber auch die Wahrscheinlichkeit einer Elektronenionisation und photochemischen Ablation (Kapitel 3.1.3), weswegen die Wahrscheinlichkeit einer stattfindenden Phasenseparation, bei Verwendung ultrakurz gepulster Laserstrahlung, gering ist und auf diesen Prozess nicht weiter eingegangen wird.

Mit der *photochemischen Ablation* findet beim Abtragen von Dielektrika, durch UV-Laserstrahlung oder durch nichtlineare Prozesse intensiver Laserstrahlung größerer Wellenlängen, der Mechanismus einer Elektronenionisation statt. Am Beispiel der Wellenlänge  $\lambda = 248 \text{ nm}$  (KrF Excimer-Laser) einer Laserstrahlung besitzen die beteiligten Photonen eine Photonenenergie  $E_{\text{ph}} = 5 \text{ eV}$ , wobei im Vergleich typische Bindungsenergien von Molekülverbindungen organischer Materialien bei ca. 3,5 eV liegen [2, 5]. Die Absorption der Photonenenergie ist ausreichend, um chemische Bindungen von Molekülen direkt aufzutrennen, indem Bindungselektronen zu freien Elektronen angeregt werden und aus dem Material austreten können, wodurch die verbliebenen Molekülbruchstücke ionisiert werden [5]. Aufgrund kaum vorhandener freier Ladungsträger in einem Dielektrikum kann durch Elektronen aus der Umgebung kein Ausgleich stattfinden. Auf die Molekülbruchstücke wirken abstoßende Kräfte, wodurch energiereiche Ionen aus dem Material ausgestoßen werden und die Materialstruktur geschwächt wird [2, 6]. Dieser Vorgang einer Ladungsseparation ist auch als Coloumb-Explosion bekannt.

Eine reine photochemische Ablation ist nur bei einer Fluenz der Laserstrahlung nahe der Zerstörschwelle wahrscheinlich [41]. Hierbei werden nur oberflächennahe Atome ionisiert, wodurch die entstehenden Strukturen durch sehr flache Ablationskrater gekennzeichnet sind, die Ionenemissionsrate gering und deren kinetische Energie hoch ist. Bei inverser Bremsstrahlung<sup>2</sup> als Absorptionsmechanismus wird bereits angeregten Elektronen während der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung vermehrt kinetische Energie zugeführt. Diese Energie kann über Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Stöße auch in das Festkörpergitter übertragen werden, wodurch neben der photochemischen Ablation auch noch eine photothermische Komponente dazu kommt und kombiniert als *photophysikalische Ablation* bezeichnet wird [31]. Das Material in der Wechselwirkungszone wird hierbei, aufgrund zusätzlichem thermischen

---

<sup>2</sup> Inverse Bremsstrahlung tritt insbesondere bei einer hohen Wechselwirkungszeit (kurzgepulste Laserstrahlung, mit einer Pulsdauer im Nanosekundenbereich oder größer), aber auch bei der Erzeugung einer hohen Dichte freier Elektronen (bei ultrakurz gepulster Laserstrahlung und sehr hohen Strahlungsintensitäten) auf.

Bindungsbruch, wesentlich stärker phasenumgewandelt, die dabei erzeugten Ablationsstrukturen weisen tiefe Ablationskrater und eine wesentlich größere Abtragsrate auf [6].

Ein Kriterium für die vollständige Phasenumwandlung eines Materials ist die kritische Dichte freier Elektronen, dieser Zustand wird auch als Elektronenplasma bezeichnet. Da ein Plasma nur nach außen elektrisch neutral ist, kann innerhalb eines Plasmas eine Ladungstrennung vorliegen. Dadurch entstehen lokale Ladungsinhomogenitäten, wodurch aufgrund der wirkenden Coulombkraft ein Ladungsausgleich angestrebt wird. Aufgrund der Trägheit der Ionen schwingen Elektronen periodisch um eine Gleichgewichtsposition. Die dazugehörige Kreisfrequenz entspricht der Plasmafrequenz  $\omega_p$  und kann über

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e \cdot e^2}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_R \cdot m_e}} \quad (3.16)$$

beschrieben werden, wobei die elektrische Feldkonstante  $\varepsilon_0$ , relative Permittivität  $\varepsilon_R$ , Elektronenmasse  $m_e$  sowie Elementarladung  $e$  entweder Naturkonstanten oder materialspezifische Konstanten darstellen und die Plasmafrequenz dadurch nur von der Dichte freier Elektronen  $n_e$  abhängig ist [11, 42]. Wenn  $\omega_p \geq \omega$  ist, wirkt das bisher transparente Dielektrikum absorbierend für die Laserstrahlung [6].

Neben der photothermischen und photochemischen Ablation als Folge einer Strahlungsabsorption kann bei dünnen Schichten auch eine photomechanische Ablation bzw. ein Blast-Off als Folge induzierter Spannungen auftreten. Bei einer *photomechanischen Ablation* kann auch unterhalb der Zerstörschwelle eine lokale Erwärmung der Materialschicht durch die von der Laserstrahlung eingebrachte Energie stattfinden, ohne dass dadurch Materialabtrag oder Aufschmelzen erzielt wird. Findet die Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung in einem geringeren Zeitraum als die Zeitdauer der Elektron-Phonon-Thermalisierung statt, ist die Wärmeleitung in benachbarte Volumenbereiche gering, wodurch über eine lokale Materialerwärmung ein hoher Druck auf das umliegende Material ausgeübt wird und akustische Druckwellen induziert werden. Die Amplituden dieser Druckwellen sind so hoch, dass Materialbereiche gebrochen werden können [2, 12]. Bei einer dünnen Oberflächenschicht mit einem in endlicher Tiefe befindlichen Substrats werden die akustischen Wellen am Substrat reflektiert und die Schicht platzt ab. Bei dem Ablationsmechanismus des *Blast-Offs* wirkt hingegen die abzutragende Schicht für die Laserstrahlung transmittierend und das Substrat absorbierend, wodurch sich der

Prozess vom photomechanischen Abtrag nur im gegensätzlichen Absorptionsverhalten des Substrates und der Schicht unterscheidet. Die Schicht hebt sich vom Substrat durch die eingeschlossenen gasförmigen Ablationsprodukte ab, was einen Druckanstieg zur Folge hat und die Schicht abplatzen lässt.

## 3.2 Grundlagen zur Pump-Probe-Diagnostik

### 3.2.1 Polarisation

Das elektrische und magnetische Feld einer transversalen elektromagnetischen Welle schwingt jeweils senkrecht zueinander und zur Ausbreitungsrichtung der Welle. Die Polarisation beschreibt das zeitliche Verhalten dieser gekoppelten Feldstärkevektoren, wobei für eine Interpretation von Polarisationseffekten die Betrachtung des elektrischen Feldes ausreichend ist. Wird die Abbildung einer ebenen Welle in einem rechtwinkligen Koordinatensystem senkrecht zur Wellenausbreitungsrichtung dargestellt, erfolgt ihre Beschreibung durch die axialen Komponenten

$$\vec{E}_x = \vec{E}_{x,0} \cdot \cos(\omega t - kz + \delta_x) \text{ und} \quad (3.17)$$

$$\vec{E}_y = \vec{E}_{y,0} \cdot \cos(\omega t - kz + \delta_y), \quad (3.18)$$

mit der axialen Amplitude  $\vec{E}_{x,0}$  und  $\vec{E}_{y,0}$ , der zeit- und raumabhängigen Komponente  $\omega t$  und  $kz$ , sowie dem Phasenunterschied  $\delta = \delta_x - \delta_y$ . Liegt bei konstanten Amplituden eine feste Phasenbeziehung vor, ist die Welle vollständig polarisiert. Die Abbildung des elektrischen Feldstärkevektors auf einer  $x$ - $y$ -Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung kann mathematisch über die Ellipsengleichung

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_x(z, t) + \vec{E}_y(z, t) \quad (3.19)$$

ausgedrückt werden [8], wonach jede vollständig polarisierte Welle als Überlagerung von zwei orthogonal zueinander polarisierten Wellen betrachtet werden kann. Da Reflexion und Transmission elektromagnetischer Wellen an einer Grenzfläche polarisationsabhängig sind, kann durch Betrachtung von zwei Sonderfällen - linear parallel und linear senkrecht relativ zur Einfallsebene polarisierter Wellen - auf sämtliche andere Fälle durch das Superpositionsprinzip zurückgeführt werden.

### 3.2.2 Reflexion und Brechung

Der Verlauf einer elektromagnetischen Welle an einer Grenzfläche zwischen zwei optisch homogenen Medien ist über das Snelliussche Brechungsgesetzes mit

$$n_0 \cdot \sin \theta_0 = n_1 \cdot \sin \theta_1 \quad (3.20)$$

weiter bestimmbar, wobei  $\theta_0$  dem Einfallswinkel,  $\theta_1$  dem Brechungswinkel und  $n_{0,1}$  den materialabhängigen Brechungsindizes entspricht. Der Zusammenhang einer einfallenden Welle mit zwei resultierenden Teilwellen, die an der Grenzfläche zweier Materialien entstehen, kann mit dem Brechungsgesetz gut beschrieben werden, wobei eine Teilwelle in das Material hinein gebrochen und eine zweite Teilwelle vom Material weg reflektiert wird. Eine Aussage über die relativen Anteile in Reflexion (R) und Transmission (T) nach dem vereinfachten Prinzip

$$1 = R + T, \quad (3.21)$$

mit der Normierung auf die Gesamtintensität der einfallenden Welle, ist hierbei allerdings noch nicht möglich. Eine quantitative Beschreibung der Reflexion erfolgt über die Fresnel-Gleichungen

$$r_p = \frac{E_{1,p}}{E_{0,p}} = \frac{\tilde{n}_1 \cdot \cos \theta_0 - \tilde{n}_0 \cdot \cos \theta_1}{\tilde{n}_1 \cdot \cos \theta_0 + \tilde{n}_0 \cdot \cos \theta_1} \text{ und} \quad (3.22)$$

$$r_s = \frac{E_{1,s}}{E_{0,s}} = \frac{\tilde{n}_0 \cdot \cos \theta_0 - \tilde{n}_1 \cdot \cos \theta_1}{\tilde{n}_0 \cdot \cos \theta_0 + \tilde{n}_1 \cdot \cos \theta_1}, \quad (3.23)$$

wobei die Reflexionskoeffizienten  $r_{p,s}$  dem Verhältnis der jeweiligen Teilamplitude  $E_{1,p/s}$  zur Amplitude der einfallenden Welle  $E_{0,p/s}$  entsprechen und das Betragsquadrat des Reflexionskoeffizienten  $r_{p,s}$  den jeweiligen Reflexionsgrad  $R_{p,s}$  ergibt [8, 10]. Der Brechungsindex ist nun mit

$$\tilde{n}_{0,1} = n_{0,1} + i \cdot k_{0,1}, \quad (3.24)$$

eine komplexe Größe, wobei Realteil der Brechzahl  $n$  und Imaginärteil dem Extinktionskoeffizienten  $k$  entspricht und jeweils dimensionslose Größen darstellen. Zwischen dem in Kapitel 3.1.1 betrachteten Absorptionskoeffizient  $\alpha$  und Extinktionskoeffizient  $k$  besteht der Zusammenhang

$$\alpha = -\frac{4\pi}{\lambda} \cdot k = \frac{1}{\delta}, \quad (3.25)$$

wobei  $\delta$  der optischen Eindringtiefe entspricht [8].

### 3.2.3 Reflektometrie & Ellipsometrie

Durch die genaue Kenntnis des Polarisationszustandes einer elektromagnetischen Welle vor und nach Reflexion an einer Materialoberfläche können die polarisationsabhängigen Reflexionskoeffizienten ermittelt werden, woraufhin weitere optische Eigenschaften des bestrahlten Substrates bestimmbar sind. Bei der Messung mit einem Pump-Probe-Aufbau ist sogar eine zeitaufgelöste Betrachtung der ablaufenden Prozesse, wie die einer Materialablation nach der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung, durch Ermittlung der zeitabhängig veränderten Reflektivität der Materialoberfläche möglich. Zwei Messmethoden - Reflektometrie und Ellipsometrie - sind zu diesem Zweck von besonderem Interesse.

Bei der *Reflektometrie* wird Laserstrahlung an einer Materialoberfläche reflektiert und durch Messung der Strahlungsintensität vor und nach der Reflexion der absolute Reflexionsgrad ermittelt. In Verbindung mit einem Pump-Probe-Aufbau kann auch die zeitaufgelöste Änderung der relativen Reflektivität  $\Delta R/R$ , aufgrund der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung, nachgewiesen werden [9]. Aufgrund der detektierbaren Veränderung der Reflektivität kann dann auf verschiedene physikalische Vorgänge, wie dem Entstehen eines Elektronenplasmas, geschlossen werden [43].

Die *Ellipsometrie* ist ein Messverfahren zur Ermittlung des komplexen Brechungsindex  $\tilde{n} = n + i \cdot k$  eines Materials. Dazu wird zuerst die Änderung des Polarisationszustandes der an einer Probenoberfläche reflektierten elektromagnetischen Strahlung bestimmt, wodurch auch die Reflexionskoeffizienten  $r_p$  und  $r_s$  ermittelbar sind (Siehe hierzu Kapitel 3.2.4).

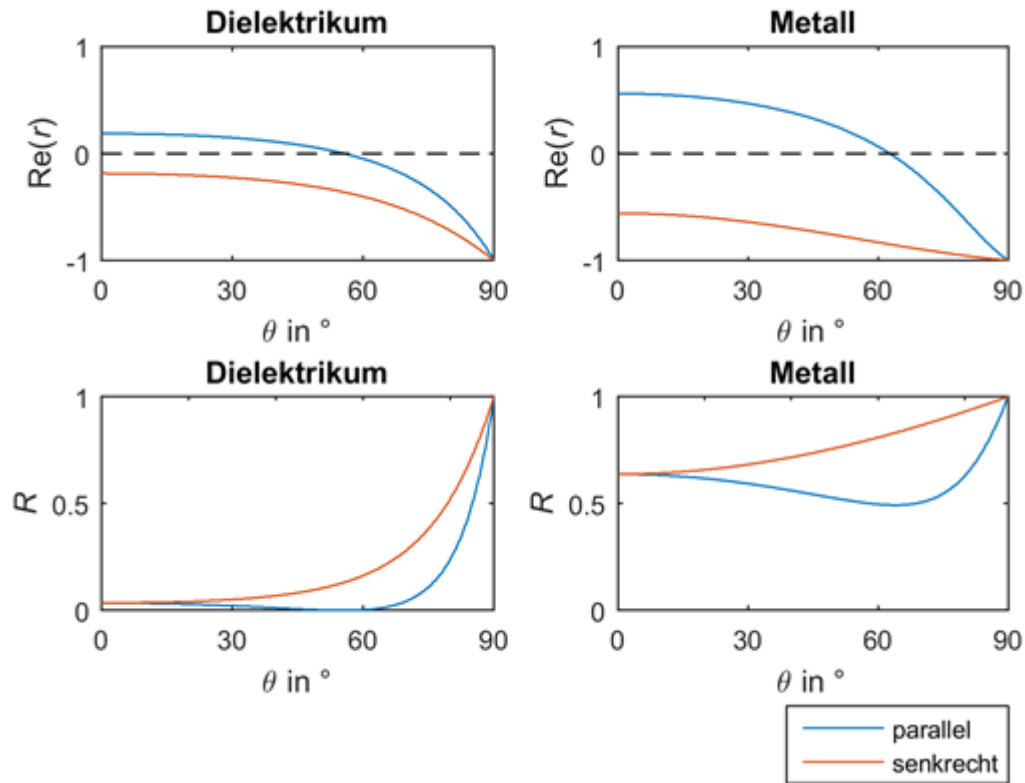


Abbildung 8: Schematische Verlaufscharakteristik des Realteils der Reflexionskoeffizienten und polarisationsabhängigen Reflexionsgrade, durch Reflexion elektromagnetischer Wellen an einer idealen Dielektrikum- (links) bzw. Metall-Probenoberfläche. Aus [10].

Die Reflexionskoeffizienten eines Festkörpers sind polarisationsabhängig, erkennbar an dem unterschiedlichen Reflexionsverhalten linear parallel und senkrecht polarisierter Strahlung (Abbildung 8), wodurch die reflektierte Strahlung im Allgemeinen elliptisch polarisiert ist und daher auch die Bezeichnung Ellipsometrie hergeleitet ist. Elementare Größen der Ellipsometrie sind hierbei die Ellipsometrieparameter  $\Delta$  für die Phasendifferenz, sowie  $\Psi$  für das Amplitudenverhältnis beider linear polarisierten Anteile. Über das Verhältnis der Reflexionskoeffizienten

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{E_{0,s}}{E_{0,p}} \cdot \frac{E_{1,p}}{E_{1,s}} = e^{i\Delta} \cdot \tan \Psi \quad (3.26)$$

sind die Ellipsometrieparameter schließlich direkt bestimmbar. Die ersten durch Paul Drude [8] durchgeführten Ellipsometrie-Messungen basierten auf dem Prinzip der Nullellipsometrie, auf deren Funktionsprinzip aber nicht näher eingegangen werden soll. Der Vorteil der Nullellipsometrie ist die direkte Ablesbarkeit der Ellipsometrieparameter, der daraus einfach berechenbaren Reflexionskoeffizienten und Ermittlung des komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}$ , sowie der geringen Fehleranfälligkeit [10]. Nachteilig ist jedoch der hohe Zeitaufwand dieser Messmethode, insbesondere bei orts aufgelösten

Messungen [8]. Eine schnellere und weniger komplexe Methode ist die Ellipsometrie mit rotierendem Analysator, welche auch in dieser Arbeit verwendet wird, auf die im folgenden Kapitel näher eingegangen werden soll.

### 3.2.4 Ellipsometrie mit rotierendem Analysator

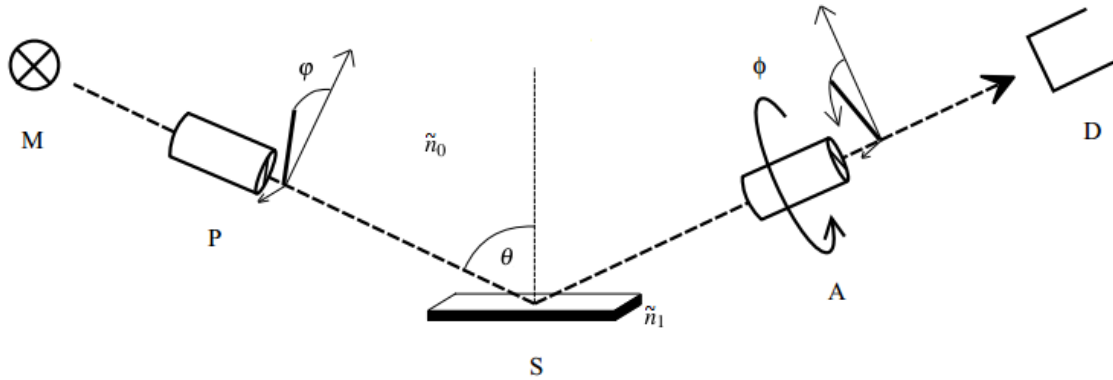


Abbildung 9: Prinzip-Skizze der Ellipsometrie mit rotierendem Analysator. Die durch einen Polarisator P linear polarisierte Strahlung, um  $\varphi$  relativ zur Einfallsebene der Probenoberfläche verdreht, wird an der Oberfläche eines Materials mit dem komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}_1$  reflektiert, woraufhin der veränderte Polarisationszustand mit einem rotierbaren Analysator (A) und einem Detektor (D) bestimmt wird. Aus [9].

Abbildung 9 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Ellipsometers mit rotierendem Analysator. Die auf die Materialoberfläche gerichtete Laserstrahlung kann bei dieser Methode beliebig polarisiert sein, da die Strahlung mit einem Polarisator (P) linear um den Winkel  $\varphi$  relativ zur Einfallsebene polarisiert wird. Nach der Strahlpropagation durch ein Medium mit dem komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}_0$  – meistens Luft mit Brechzahl  $n_0 = 1$  und Extinktionskoeffizient  $k_0 = 0$  – wird die Strahlung an der Probenoberfläche mit  $\tilde{n}_1$  reflektiert, wobei daraufhin die Strahlung in der Regel elliptisch polarisiert ist. In Abhängigkeit zum Drehwinkel  $\phi$  des rotierenden Analysators (A) ändert sich die durch einen Detektor (D) gemessene absolute Intensität der reflektierten Laserstrahlung [8, 10]. Durch Approximation der Intensitätsverteilung  $I(\phi)$

$$I = I_0 \cdot [1 + \alpha \cos(2\phi) + \beta \sin(2\phi)] \quad (3.27)$$

an die gemessenen Intensitäten werden die Fourier-Parameter  $\alpha$  und  $\beta$  ermittelt, welche die Phase und Amplitude des angepassten Intensitätsverlaufs beschreiben [44]. Bei vollständig polarisierter Strahlung und Reflexion an einem Bulk-Substrat können die Ellipsometrieparameter  $\Delta$  und  $\Psi$  über die Gleichungen

$$\Delta = \arccos\left(\frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}}\right) \quad (3.28)$$

$$\Psi = \arctan\left(\sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \cdot \tan|\varphi|\right), \quad (3.29)$$

durch Kenntnis des Polarisatorwinkels  $\varphi$ , ermittelt werden. Mit  $\varphi = 45^\circ$  und einfallender sowie vollständig zur Einfallsebene der Probenoberfläche linear polarisierter Strahlung kann die Vereinfachung  $|E_{0,p}| = |E_{0,s}|$  vorgenommen werden. Die Berechnung der Ellipsometrieparameter nach Formel (3.26) vereinfacht sich zu

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{E_{1,p}}{E_{1,s}} = e^{i\Delta} \cdot \tan \Psi, \quad (3.30)$$

wodurch nur noch die linear polarisierten elektrischen Feldstärkekomponenten der reflektierten Welle das Verhältnis  $\rho$  bestimmen [9, 10]. Über die dielektrische Funktion  $\varepsilon_1$

$$\varepsilon_1 = n_0^2 \cdot \sin^2 \theta_0 \left(1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2 \cdot \tan^2 \theta_0\right) \quad (3.31)$$

$$\tilde{n}_1 = \sqrt{\varepsilon_1} = n_1 + i \cdot k_1 \quad (3.32)$$

kann schließlich der komplexe Brechungsindex  $\tilde{n}_1$  der untersuchten Probe ermittelt werden.

### 3.2.5 Zeitaufgelöste Pump-Probe-Diagnostik

Die bisherige Betrachtung der Messmethoden Reflektometrie und Ellipsometrie, welche auf demselben Grundprinzip basieren, erfolgte ausschließlich unter Verwendung von Laserstrahlung zur Detektion der reflektierten Wellenanteile sowie der Ermittlung optischer Materialeigenschaften. Um durch Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung hervorgerufene Änderungen der Materialeigenschaften zeitaufgelöst darstellen zu können, werden zwei Laserpulse benötigt, die zeitversetzt auf die Materialoberfläche treffen. Der erste Puls, im Folgenden Pump-Puls oder Pump-Laserstrahlung genannt, verursacht die auf dem Material zu untersuchenden physikalischen Prozesse. Der zweite Puls, im Folgenden Probe-Laserstrahlung oder Probe-Puls genannt, trifft zeitverzögert auf die Materialoberfläche. Der Reflexionsgrad im Wechselwirkungsbereich der Materialoberfläche wird durch die von der Pump-Laserstrahlung hervorgerufenen



Veränderungen beeinflusst, diese Veränderung kann bei der Detektion der reflektierten Probelaserstrahlung durch einen CCD-Sensor orts aufgelöst dargestellt werden. Im Vergleich zum Pump-Puls weist die Probe-Laserstrahlung eine geringe Fluenz auf, da diese nur zur Abbildung der Materialoberfläche und nicht zur Oberflächenmodifikation eingesetzt wird. Durch Verzögerung der optischen Wegstrecken des Pump- und Probe-Strahls relativ zueinander, realisierbar durch Veränderung des optischen Strahlwegs einer Teilstrahlung, werden beide Pulse nach dem Weg-Zeit-Gesetz auch zeitlich relativ zueinander verzögert. Dadurch kann in definierten Zeitschritten eine Abbildung der von der Materialoberfläche reflektierten Strahlungsintensität erzeugt und eine zeitliche Auflösung der Messungen realisiert werden. Sind die Wegstrecken der Probe- und Pump-Laserstrahlung identisch und erfolgt auch die Auskopplung der Laserpulse gleichzeitig, treffen diese zur gleichen Zeit auf die Materialoberfläche. Die Realisierung einer gleichzeitigen Auskopplung beider Pulse wird meistens dadurch realisiert, dass Pump- und Probe-Strahlung von demselben Laser erzeugt und über einen Strahlteiler aufgetrennt werden. Die zeitliche Auflösung einer Messreihe ist zum einen durch die minimale Schrittweite der Verzögerungsstrecke, zum anderen durch die Pulsdauer  $\tau_{H,Probe}$  der Probe-Laserstrahlung begrenzt. Eine detailliertere Betrachtung eines Pump-Probe-Aufbaus, wie auch in dieser Arbeit verwendet, erfolgt in Kapitel 4.1.3.



## 4 Material und Methoden

### 4.1 Versuchsaufbau

#### 4.1.1 Allgemeiner Aufbau

Der experimentelle Teil dieser Arbeit findet in einem Labor mit Flowboxen statt, wobei zur gleichen Zeit weitere Experimente zur Durchführung anderer Projekte durchgeführt werden. Abbildung 10 zeigt den zur Verfügung stehenden allgemeinen Laboraufbau für diese Arbeit.

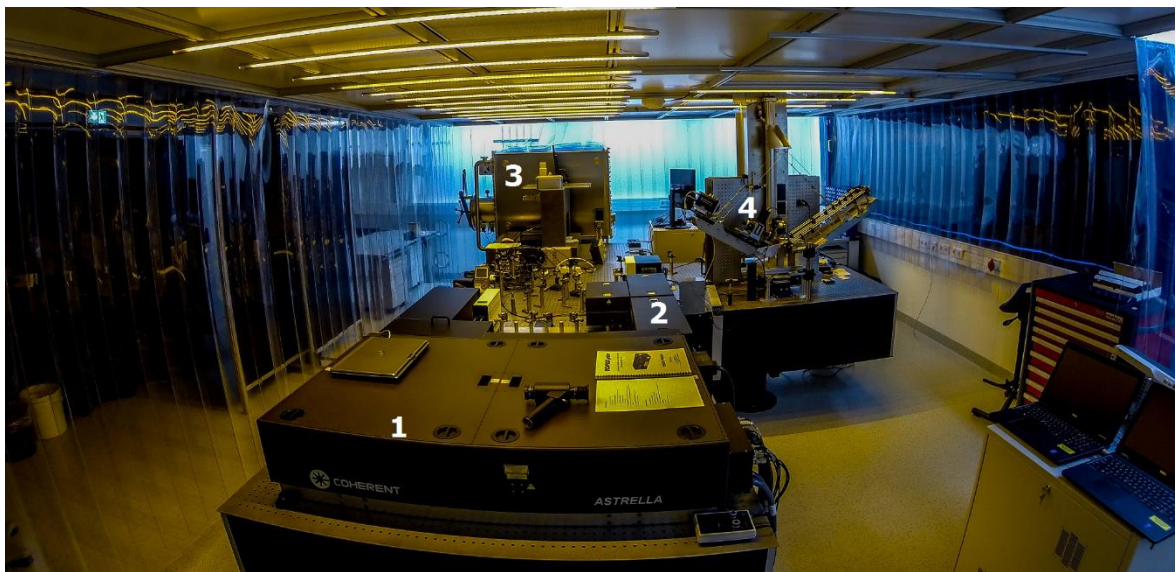


Abbildung 10: Verstärkter Titan-Saphir-Laser *Astrella* (1), optisch-parametrischer Verstärker *TOPAS Prime* (2) und Pump-Probe-Aufbau (4). Im Hintergrund ist die Rückseite einer *GloveBox* (3) sichtbar.

Alle Experimente finden unter Verwendung eines verstärkten Titan-Saphir-Lasers des Typs *Astrella* der Firma *Coherent* (1) statt, dessen emittierte ultrakurz gepulste Laserstrahlung in Kapitel 4.2 näher charakterisiert wird. Durch einen optisch-parametrischen Verstärker (OPA) *TOPAS-Prime Plus* der Firma *Light Conversion* (2) kann die Wellenlänge der Laserstrahlung  $\lambda = 800 \text{ nm}$  durch nichtlineare Effekte beliebig im Bereich  $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 20 \text{ }\mu\text{m}$  konvertiert werden. Die Voruntersuchungen zum allgemeinen Ablationsverhalten organischer Materialien, durch ultrakurz gepulste Laserstrahlung im mid-IR-Bereich, finden in einer Schutzgaskammer *GloveBox* von *Sylatech* (3) statt, auf dessen Aufbau in Kapitel 4.1.2 eingegangen wird. Zeitaufgelöste Reflektometrie- und Ellipsometrie-Messungen finden am Pump-Probe-Aufbau (4) statt, welcher in Kapitel 4.1.3 näher beschrieben wird, wobei der Aufbau je nach eingesetzter Wellenlänge leicht variiert wird. Da die Divergenz der Laserstrahlung insbesondere im mid-IR-Bereich nicht vernachlässigt werden darf, sind die zur Strahlführung

vorgesehenen optischen Elemente auf 2"-Optiken dimensioniert. Die Dimensionierung der strahlführenden Elemente am Pump-Probe-Aufbau mit 1"-Optiken und die Fokussierung über einen 1/2"-Parabolspiegel ist bauartbedingt kleiner, weswegen der Rohstrahl durch ein Galilei-Teleskopaufbau 2:1 verkleinert werden kann.

#### 4.1.2 Aufbau in der GloveBox

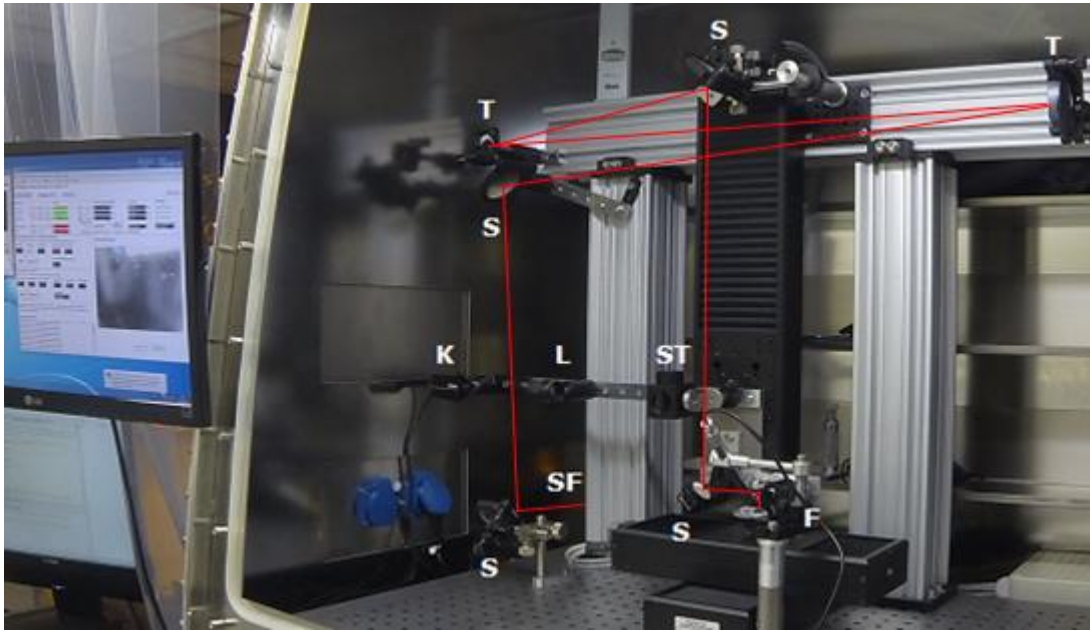


Abbildung 11: Aufgebauter Bearbeitungsplatz in der (im Bild offenen) Schutzkammer besteht grundlegend aus einem x-y-z-Achssystem. Die Strahlung propagiert zuerst durch ein Transmissionsfenster (SF, verdeckt) und wird über Silberspiegel (S) und ein Teleskopsystem (T) auf die Fokussieroptik gelenkt (F, verdeckt).

Entsprechend Abbildung 11 besteht der Bearbeitungsplatz zur Durchführung erster mid-IR-Ablationsversuche aus drei motorisierten Linearachsen der Firma OWIS für einen x-y-Bearbeitungsbereich sowie einer z-Achse zur Fokusslage-Einstellung der Laserstrahlung. Die Strahlung propagiert durch ein einsetzbares Transmissionsfenster (SF) in die Kammer und wird anschließend über mehrere 2"-Spiegel (S, silberbeschichtet) und einem 2:1 Teleskopaufbau (T), mit den sphärischen Spiegeln der Brennweite  $f = 1000 \text{ mm}$  (konkav, goldbeschichtet) und  $f = 500 \text{ mm}$  (konvex, silberbeschichtet), zu einem aluminiumbeschichteten Parabolspiegel (F, Brennweite  $f = 12,7 \text{ mm}$ ) geführt. Mit der verwendeten Laserstrahlung ist dadurch ein Tailenradius von  $w_0 < 15 \text{ }\mu\text{m}$  realisierbar. Die Probenstrukturierung ist in einem Bearbeitungsfenster von  $218 \times 143 \text{ mm}^2$  durchführbar. Über einen klappbaren Strahlteiler (ST) kann ein von der Probenoberfläche rückreflektierter Strahlanteil als Oberflächenprojektion auf einem CCD-Chip (K) abgebildet werden, wobei über weitere optische Elemente dieser Strahlanteil vergrößert und in der Intensität abgeschwächt wird (L). Aufgrund des sehr geringen Reflexionsgrades von PMMA ist jedoch das Signal-Rausch-Verhältnis zu gering, weswegen alternativ eine visuelle Kontrolle über ein einfaches USB-Mikroskop erfolgen

kann. Die Steuerung der Achsen sowie die automatisierte Erzeugung von Ablationstestfeldern wird durch die MATLAB-Programmierschnittstelle *LHM-Motion-Control* realisiert, welche im Rahmen eines vorhergehenden Forschungsmoduls implementiert wurde [45]. Der GloveBox-Aufbau ist auf mid-IR-Strahlführung optimiert, weshalb auf transmissive Optiken aufgrund der dabei entstehenden Abbildungsfehler vollständig verzichtet wird. Die Möglichkeit, durch die GloveBox eine Materialbearbeitung unter Schutzgasatmosphäre zu realisieren, wird in dieser Arbeit nicht eingesetzt.

#### 4.1.3 Aufbau der Pump-Probe-Diagnostik

Das bereits in Kapitel 3.2.4 und 3.2.5 beschriebene Funktionsprinzip der Ellipsometrie, kombiniert mit der Pump-Probe-Diagnostik, soll nun anhand des verwendeten Aufbaus nach Abbildung 12 näher beschrieben werden.

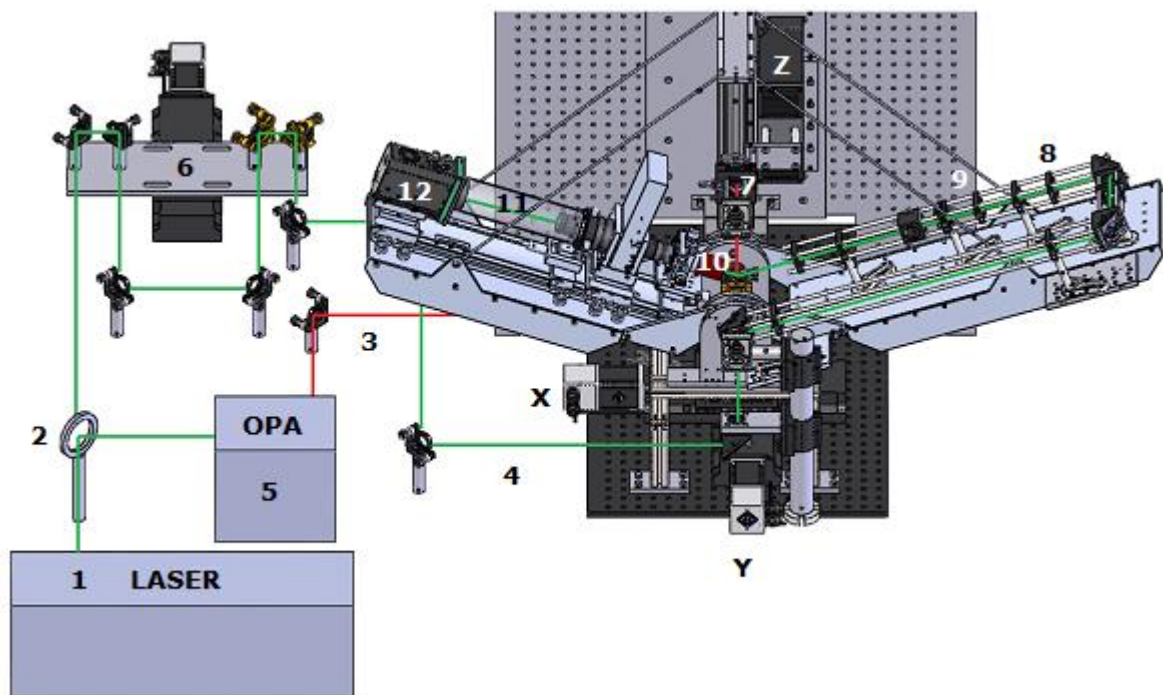


Abbildung 12: Schematischer Versuchsaufbau der verwendeten Pump-Probe-Diagnostik: Ultrakurz gepulste Laserstrahlung (1) wird über einen Strahlteiler (2) in Pump (3, rot)- und Probestrahlung (4, grün) aufgeteilt. Die Pumpstrahlung kann durch einen OPA (5) in der Wellenlänge variiert werden und wird über eine Fokussieroptik (7) senkrecht auf die Probenoberfläche gerichtet. Die Probestrahlung bleibt in der Wellenlänge konstant und durchläuft eine Verzögerungsstrecke (6), wodurch die relative optische Wegstrecke gegenüber der Pumpstrahlung verändert und eine zeitliche Auflösung erreicht wird. Anschließend wird die Probestrahlung unter einen einstellbaren Einfallswinkel  $\theta$  auf die Probenoberfläche gerichtet. Die Einstellung des Polarisationszustandes wird über eine verdrehbare  $\lambda/2$ -Platte (8) sowie einen Polarisator (9) vorgenommen. Der reflektierte Anteil durchläuft ein Objektiv und Spektralfilter (10) sowie ein Tubusrohr (11). Die Abbildung der Probenoberfläche wird schließlich vergrößert durch einen CCD-Sensor detektiert (12). Nach [10].

Die vom Laser emittierte ultrakurz gepulste und linear polarisierte Laserstrahlung (1) wird über einen Strahlteiler (2) in Pumpstrahlung (3, **rot**) und Probestrahlung (4, **grün**) im Verhältnis 5:2 aufgeteilt. Die Pumpstrahlung durchläuft einen optisch parametrischen Verstärker (5, OPA), wodurch die Ausgangswellenlänge durch nichtlineare Effekte im Bereich  $200 \text{ nm} \leq \lambda_{\text{Pump}} \leq 20 \text{ }\mu\text{m}$  konvertierbar ist. Anschließend wird sie über strahlführende Elemente zum Pump-Probe-Aufbau geführt und mittels einer Fokussieroptik (7), welche durch eine  $z$ -Achse in der Höhe verstellbar ist, senkrecht auf die Probenoberfläche gerichtet.

Die Probestrahlung<sup>3</sup> wird über strahlführende Elemente durch eine Verzögerungsstrecke (6) mit einer verstellbaren Länge von 300 mm, über 4 Faltungen und einer minimalen Schrittweite von 1  $\mu\text{m}$  geführt. Damit ist eine theoretische zeitliche Auflösung von 13,3 fs und eine maximale Verzögerung von 4 ns der Probe- zur Pumpstrahlung erreichbar. Die effektive zeitliche Auflösung wird jedoch durch die Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Probe}}$  der Probe-Laserstrahlung definiert<sup>4</sup>. Gleichzeitig ist der maximal messbare Zeitbereich des Aufbaus, aufgrund von notwendigen Toleranzen für Justagearbeiten, auf  $\Delta t_{\text{Ges}} = 2 \text{ ns}$  eingestellt worden.

Vor der Probe ist die Intensität der Probestrahlung mit einer  $\lambda/2$ -Platte (8) und einem Polarisator (9) modulierbar. Bei Ellipsometrie-Messungen kann über einen automatisiert verdrehbaren Analysator die detektierbare Intensität der reflektierten Strahlung nach dem Prinzip aus Gleichung (3.27) verändert werden. Der bei der Ellipsometrie verwendete Polarisatordrehwinkel  $\varphi = 45^\circ$  realisiert die elektrische Feldstärkeverteilung  $|E_{0,p}| = |E_{0,s}|$  (Kapitel 3.2.4). Für Reflektometriemessungen wird die Probestrahlung mit dem Polarisatordrehwinkel  $\varphi = 0^\circ$  parallel linear polarisiert, wodurch der Reflexionsgrad an der Materialoberfläche sehr klein, Änderungen des relativen Reflexionsgrades jedoch sehr groß ausfallen und damit eine große Sensitivität erreicht wird. Nach der Reflexion an der Probenoberfläche wird die reflektierte Strahlung über ein Objektiv und einer Tubuslinse (10) um den Faktor 20 vergrößert auf der Detektorfläche (12) einer CCD-Kamera *GE 1024 1024 BI UV1* der Firma *Great Eyes* und einer Auflösung von 1024 x 1024 Pixeln abgebildet. Ein davor befindlicher Bandpassfilter mit einer Bandbreite  $(800 \pm 20) \text{ nm}$  bzw. ein zu einer veränderten Probe-Wellenlänge angepasster vergleichbarer Filter, sowie ein geschlossenes Rohr zwischen Objektiv und CCD-Kamera, soll Streulicht der Pumpstrahlung sowie Hintergrundstrahlung unterdrücken.

---

<sup>3</sup> Die Probestrahlung ist bei allen Reflektometriemessungen auf die Wellenlänge  $\lambda_{\text{Probe}} = 800 \text{ nm}$  und bei der Ellipsometriemessung auf  $\lambda_{\text{Probe}} = 440 \text{ nm}$  eingestellt.

<sup>4</sup> Die Pulsdauer der Probelaaserstrahlung entspricht  $\tau_{\text{H,Probe,800}} = 60 \text{ fs}$  (Reflektometrie) bzw.  $\tau_{\text{H,Probe,440}} = 100 \text{ fs}$  (Ellipsometrie).



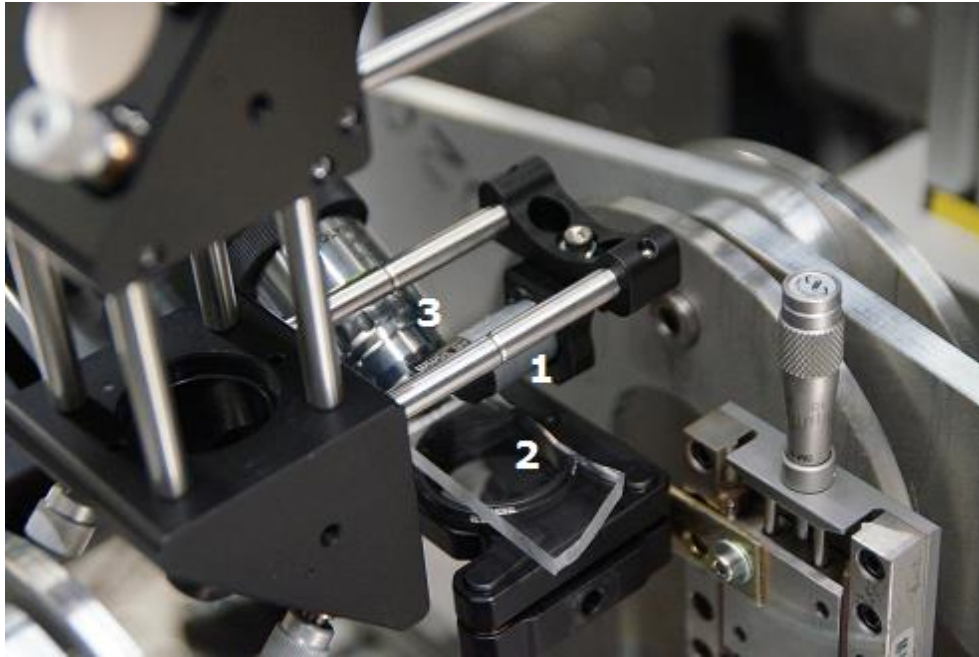


Abbildung 13: Die Probenoberfläche (2) wird mit der Pump-Laserstrahlung über einen Halbzoll-Parabolspiegel (1) senkrecht bestrahlt. Gleichzeitig wird die Probe-Laserstrahlung an der Oberfläche reflektiert und die Oberflächenabbildung über ein Objektiv (3) vergrößert auf eine Detektorfläche (im Bild nicht sichtbar) projiziert.

Bis auf wenige Ausnahmen wird ein  $\frac{1}{2}$ "-Parabolspiegel (Brennweite  $f = 12,7$  mm) zur Fokussierung verwendet (Abbildung 13), um möglichst hohe Fluenzen realisieren zu können. Um die freie Apertur des Parabolspiegels mit dem Rohstrahl nicht zu überschreiten, erfolgt auch hier eine Verringerung des Strahldurchmessers durch einen 2:1 Teleskopaufbau (nicht in Abbildung 12 sichtbar). Für Untersuchungen mit Wellenlängen im UV-Bereich wird eine 1"-Linse aus Quarzglas mit  $f = 150$  mm verwendet, da aufgrund der in Kapitel 3.1.2 betrachteten Absorptionsbedingungen eine niedrige Zerstörschwelle, im Vergleich zu Materialablation durch nichtlineare Absorption, zu erwarten ist und der Parabolspiegel in diesem spektralen Bereich zu große Streuung verursacht. Als strahlführende Elemente müssen außerdem statt der bisher verwendeten Silberspiegel (verwendbar bei  $\lambda > 450$  nm) Aluminiumspiegel (verwendbar bei  $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 450 \text{ nm}$ ) eingesetzt werden. Aufgrund der doppelten freien Apertur der Linse muss keine Strahlverringierung vorgenommen werden, wodurch der Teleskopaufbau entfällt. Für eine detailliertere Beschreibung des Pump-Probe-Aufbaus sei auf [10] verwiesen.

## 4.2 Charakterisierung der Laserstrahlung

Der für diese Arbeit zur Verfügung stehende verstärkte Titan-Saphir-Laser vom Typ *Astrella* der Firma *Coherent* emittiert linear polarisierte ultrakurz gepulste Laserstrahlung, bei einer Ausgangswellenlänge  $\lambda = 800$  nm, einer maximalen

Pulsenergie  $Q_p = 7,5 \text{ mJ}$  und einer minimalen Pulsdauer  $\tau_H = 32 \text{ fs}$ . Die Pulsdauer vergrößert sich beim Durchgang durch den optisch-parametrischen Verstärker laut Herstellerangabe auf  $\tau_H \cong 40 \text{ fs}$  im UV-VIS-Bereich, bzw.  $\tau_H \cong 60 \text{ fs}$  bei einer Konversion in den mid-IR-Bereich, wobei diese Werte nur ungefähre Angaben sind. Eine Überprüfung der Pulsdauer bei einer Wellenlänge, abweichend von Wellenlängen nahe  $\lambda = 800 \text{ nm}$ , ist zum aktuellen Zeitpunkt nicht möglich, da hierfür kein Messgerät zur Validierung zur Verfügung steht. Eine interne Pockelszelle erlaubt die Auskopplung einzelner Pulse sowie von Pulszügen, bei einer fest vorgegebenen Repetitionsrate  $f_p = 1 \text{ kHz}$  oder einem ganzzahligen Teiler davon, wobei die experimentellen Untersuchungen nur mit Einzelpulsen durchgeführt werden. Der Rohstrahl hat einen Strahlradius von  $w \cong 5,5 \text{ mm}$ , bei einer Beugungsmaßzahl  $M^2 \geq 1,2$ .

Nach Abbildung 12 findet nach einem Strahlteiler (2) die allgemeine Unterteilung in Probe- und Pumpstrahlung statt, wobei die Wellenlänge der Probestrahlung bei allen Reflektometrie-Messungen  $\lambda_{\text{probe}} = 800 \text{ nm}$  entspricht. Ein nach dem Strahlteiler befindlicher automatisierter externer Abschwächer *Enhanced Watt Pilot* der Firma *Altechna* kann die Pulsenergie der Probestrahlung zwischen  $0,3$  und  $780 \text{ }\mu\text{J}$  variieren, wobei dieser Bereich durch Reflexion an optischen Keilen und Transmission durch Filter weiter reduziert werden kann. Ein reflektives 2:1 Teleskopsystem verringert den Rohstrahlradius auf  $w \cong 2,75 \text{ mm}$ . Der Rohstrahlradius der Pumpstrahlung wird im OPA ebenfalls 2:1 verkleinert und entspricht damit den Dimensionen der Probestrahlung, allerdings erfolgt bei Verwendung von mid-IR-Laserstrahlung eine weitere nichtlineare Konversion, wodurch der Strahl wieder 1:2 aufgeweitet wird. Der dadurch resultierende Rohstrahlradius im mid-IR-Bereich ist im Vergleich zu den Strahlradien im UV-NIR-Bereich mit  $w \cong 5,5 \text{ mm}$  doppelt so groß. Der wellenlängenabhängige Taillenradius der fokussierten Pumpstrahlung wird durch die Methode des quadrierten Durchmessers [46] für jedes Experiment gesondert ermittelt.

Die Leistungsmodulation der linear polarisierten Laserstrahlung findet, in Abhängigkeit zur eingesetzten Wellenlänge, durch unterschiedliche polarisierende Elemente statt, da die verfügbaren Polarisatoren nur für bestimmte Spektralbereich geeignet sind. Während für den UV-VIS-Bereich ein weiterer externer Abschwächer *Enhanced Watt Pilot* der Firma *Altechna* verwendet wird, geschieht dies im mid-IR bei niedrigen Fluenzen im Bereich  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  durch einen automatisiert verdrehbaren und absorbierenden mid-IR-Polarisator. Eine Leistungsmodulation höherer Fluenzen wird auf Grundlage eines Goniometers realisiert, bei dem die Rotationsachse der Achse der Strahlausbreitungsrichtung entspricht. Die Konstruktion und Inbetriebnahme dieses Leistungsmodulators erfolgte in einem vorhergehenden Forschungsmodul, dessen Funktionsprinzip in Anhang C beschrieben wird [45].



### 4.3 Untersuchungsmethoden

Aus den theoretischen Grundlagen (Kapitel 3.1) können die beteiligten, von der Wellenlänge und anderen Einflussparametern abhängigen, Absorptions- sowie Ablationsmechanismen abgeschätzt werden. Verschiedene Experimente sollen diese Überlegungen verifizieren und etwaige Abweichungen erklären.

Die Ablationsuntersuchungen werden in zwei spektrale Gebiete aufgeteilt: Ablation im UV-VIS-Bereich, mit den untersuchten Wellenlängen  $\lambda = [260; 475; 700; 800]$  nm, sowie Ablation im mid-IR-Bereich, mit den untersuchten Wellenlängen  $\lambda = [2,0; 3,0; 3,4; 3,8]$   $\mu\text{m}$ . Bei jeder Wellenlänge soll aus dem fluenzabhängigen Ablationsverhalten die Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  sowie den verwendeten laser- und materialspezifischen Parametern der Keldysh-Parameter  $\gamma$  ermittelt werden, woraufhin erste Aussagen zu den beteiligten Mechanismen getroffen werden können. Durch optische, konfokale und laserabtastende Mikroskopie wird die Oberflächentopografie vor und nach einer Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung untersucht, so dass Rückschlüsse auf die abgelaufenen physikalischen Prozesse gezogen werden können. Bei ausgewählten Wellenlängen findet außerdem eine Pump-Probe-Untersuchung statt, bei der über Reflektometrie und Ellipsometrie zeitaufgelöst die Änderung der optischen Materialeigenschaften während einer Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung interpretiert werden kann.

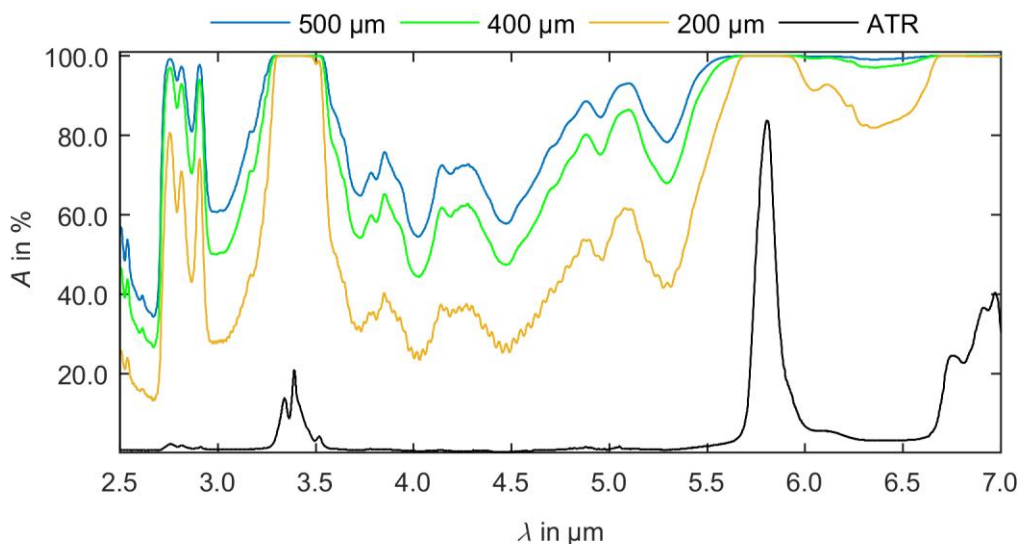


Abbildung 14: Vergleich der Messergebnisse einer FTIR-Transmissionsspektroskopie (blau, grün und gelb) einer PMMA-Probe mit unterschiedlicher Substratdicke, und einer ATR-Spektroskopie (schwarz). Mit steigender Substratdicke ist bei der Transmissions-Spektroskopie das Absorptionsverhalten eines Materials schlechter darstellbar. Bei einer ATR-Spektroskopie ist die Messung unabhängig von der Materialdicke.

Von Interesse für die Ablationsuntersuchungen, insbesondere beim Nachweis Resonant-Infraroter Ablation, ist die Ausnutzung materialspezifischer Absorptionsbanden im

mittleren Infrarotbereich sowie die Kenntnis der UV-Absorptionskante, weshalb diese mittels Spektroskopie identifiziert werden müssen. Zur Ermittlung der Spektren organischer Materialien stehen verschiedene Messmethoden, wie Transmissionsspektroskopie im UV-VIS- und IR-Bereich (*PerkinElmer Frontier*) und ATR-Spektroskopie im IR-Bereich (*ThermoFisher NicoletTM*), zur Verfügung. Abbildung 14 zeigt beispielhafte IR-Absorptionsspektren beider Messmethoden von PMMA-Proben unterschiedlicher Substratdicke.

Während die Messmethode einer Transmissionsspektroskopie eine einfache Ermittlung der materialspezifischen Absorptionskoeffizienten ermöglicht, kann mit größerer Probendicke die genaue Position von Absorptionsbanden nicht mehr ausreichend aufgelöst werden. Spektroskopie durch abgeschwächte Totalreflexion (ATR) stellt eine von der Probendicke unabhängige Messmethode dar, da das Spektrum aus der Intensität der rückreflektierten Strahlung ermittelt wird [47]. Eine nachträgliche Berechnung des materialspezifischen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  ist allerdings durch ATR-Spektroskopie nicht ohne weiteres möglich, da die verwendeten Parameter und modellspezifischen Korrekturfaktoren nicht bekannt sind. Die Darstellung der Absorptionsbanden kann dementsprechend nur qualitativ erfolgen.

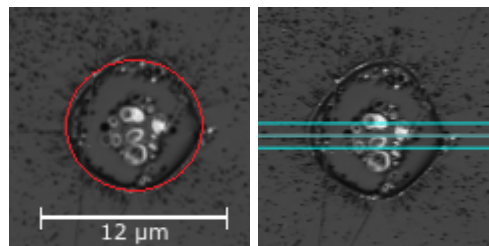


Abbildung 15: Beispiel einer Ablationsstruktur von PMMA, beobachtet bei einer Wellenlänge  $\lambda = 260$  nm, Pulsdauer  $\tau_H \cong 40$  fs und Fluenz  $H_0 = 1,1$  J/cm<sup>2</sup>. Die gemessene Geometrie entspricht näherungsweise dem rot gekennzeichneten Bereich, woraus der Ablationsdurchmesser ermittelt wird (links). Schnittdarstellungen zur Visualisierung der Profiltiefe, in Abhängigkeit zur Fluenz, werden aus dem Mittelwert der zwischen den äußeren blauen Markierungen befindlichen Profilverläufen ermittelt (rechts).

Die Untersuchungen der Oberflächentopografie werden mit optischer und konfokaler Mikroskopie (*Confovis Confosurf* und *Olympus OLS4100*) durchgeführt, wobei der in Abbildung 15 rot gekennzeichnete Bereich der sichtbaren Materialmodifikation einer Ablationsstruktur entspricht. Für die Bestimmung der Zerstörschwelle  $H_{thr}$  bei räumlich gaußförmiger Intensitätsverteilung der Laserstrahlung wird die Methode des quadrierten Durchmessers nach Liu [46] verwendet. Der quadrierte Durchmesser der Ablationsstruktur wird zunächst über den natürlichen Logarithmus der Pulsenergie aufgetragen, wodurch sich die Regressionsgleichung

$$D^2 = 2w^2 \cdot (\ln(Q_P) - \ln(Q_{thr})) \quad (4.33)$$

mit Pulsenergie  $Q_P$ , Zerstörschwellen-Pulsenergie  $Q_{thr}$  und Strahlradius  $w$  ergibt. Basierend auf den Ergebnissen kann die Zerstörschwelle  $H_{thr}$  mit

$$H_{thr} = 2 \cdot \frac{Q_{thr}}{\pi \cdot w^2} \quad (4.34)$$

berechnet werden. Eine Ablationsschwelle  $H_{abl}$  kann nicht nach dem gleichen Prinzip ermittelt werden, wie später ab Kapitel 5.1.1 erläutert wird, stattdessen erfolgt eine grobe Näherung der Ablationsschwelle an die Fluenz  $H_0$ , ab der ein Abtragsvolumen nachgewiesen werden kann.

Neben einer visuellen ex-situ Auswertung der erzeugten Ablationsstrukturen erfolgen am bereits vorgestellten Pump-Probe-Aufbau außerdem in-situ spektral-, orts- und zeitaufgelöste Reflektometrie- und Ellipsometriemessungen der während der Materialablation ablaufenden Prozesse.

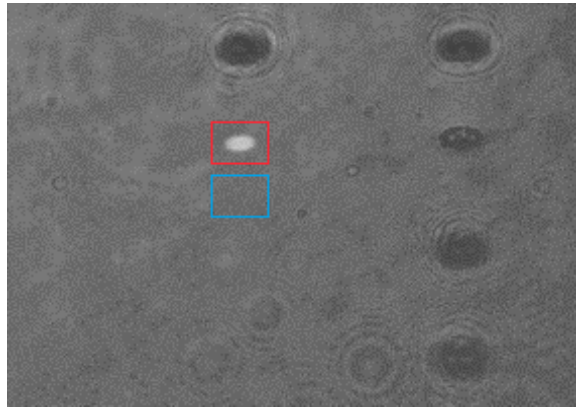


Abbildung 16: Beispielbild einer von der CCD-Kamera detektierten Reflektometrie-Abbildung der Materialoberfläche während der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung. Der **rot** markierte Bereich entspricht der Wechselwirkungszone des ablaufenden Absorptionsprozesses, mit einer großen detektierten Intensität. Der **blau** markierte Bereich entspricht einer unbeeinflussten Materialoberfläche mit  $\Delta R/R = 0$  und wird als Referenzsignal verwendet. Die schwarzen Strukturen entsprechen post-mortem Ablationsstrukturen mit einer geringen detektierten Intensität.

Die vom Detektor ermittelte ortsauflöste Intensität  $I_0$  (Abbildung 16, **rote** Markierung) wird um das Hintergrundrauschen  $I_R$  sowie einem gemessenen Referenzsignal  $I_{Ref}$  der nicht modifizierten Materialoberfläche (**blaue** Markierung) durch

$$I_{korr} = \frac{(I_0 - I_R) - (I_{Ref} - I_R)}{I_{Ref} - I_R} \quad (4.35)$$

korrigiert, so dass die unbeeinflusste Materialoberfläche einer relativen Reflektivitätsänderung  $\Delta R/R = 0$  entspricht. Die Änderung der relativen Reflektivität wird

in der Auswertung entweder als orts aufgelöste Darstellung der Wechselwirkungszone, bei einem festen Zeitschritt, oder als zeitaufgelöste Darstellung aneinander gereihter Profilquerschnitte realisiert, wobei der Profilquerschnitt einer Messung durch die Mitte der in Abbildung 16 rot markierten Zone verläuft.

#### 4.4 Materialeigenschaften von PMMA

Polymethylmethacrylat, kurz PMMA (auch als Acryl- oder Plexiglas® bekannt), ist ein thermoplastischer Kunststoff, dessen chemische Struktur aus miteinander verketteten Polymermolekülen besteht und durch radikalische Polymerisation hergestellt wird [48]. Das Polymer ist durch eine niedrige Erweichungstemperatur  $T_m$  gekennzeichnet ( $T_m \cong 400$  K), oberhalb der PMMA aufschmilzt und leicht verformbar ist [49]. Neben einer breiten Anwendungspalette in etablierten Industriebereichen ist PMMA auch in der organischen Elektronik aufgrund seiner elektrisch isolierenden Eigenschaft von Bedeutung. Bei der Mikrostrukturierung organischer Schichten wird PMMA unter anderem als Opferschicht oder Isolationsschicht verwendet [50].

Die Herstellung von PMMA-Teilen kann durch ein gegossenes (*PMMA GS*) oder extrudiertes (*PMMA XT*) Verfahren realisiert werden. Gegossenes PMMA entsteht durch das Einbringen der flüssigen Monomer-Grundstoffe in eine Form, zumeist ebene Spiegelglasplatten. Durch Hinzufügen von Katalysatorstoffen entsteht aus dem Monomer über das Polymerisationsverfahren das ausgehärtete Polymer. Bei dem Extrusionsverfahren hingegen werden vorgefertigte pulverförmige Polymergranulate aufgeschmolzen und über eine drehende Förderschnecke durch eine Schubdüse gepresst, wobei der Düsenausgang bereits der Geometrie des Endmaterials entspricht [51].

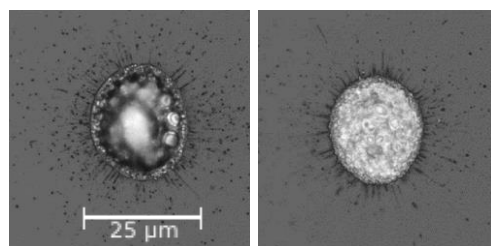


Abbildung 17: Beispiel einer Ablationsstruktur auf PMMA GS (links) und PMMA XT (rechts), erzeugt mit einem Einzelpuls, der Wellenlänge  $\lambda = 800$  nm, Pulsdauer  $\tau_H \cong 40$  fs und Fluenz  $H_0 = 3$  J/cm<sup>2</sup>. Ablagerungen in der Wechselwirkungszone sind bei extrudiertem PMMA (rechts) wesentlich feinkörniger.

Hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften weist gegossenes PMMA eine höhere Festigkeit als extrudiertes PMMA auf, allerdings werden während des Herstellungsprozesses auch mehr Spannungen in das Materialgefüge gebracht, während

extrudiertes PMMA eine höhere Oberflächengüte und Verformbarkeit aufweist [52]. Optisch unterscheiden sich die abgetragenen Bereiche der jeweiligen Proben nach einer Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung (Abbildung 17). Eine beispielhafte Übersicht der Material-Eigenschaften gegossener und extrudierter PMMA-Proben findet sich im Anhang A.

PMMA weist ein für ein organisches Material typisches Absorptionsspektrum auf, das in vier Teilbereiche unterteilt werden kann und in Abbildung 18 und Abbildung 19 dargestellt ist:

- **Mid-IR**,  $\lambda = 3$  bis  $10\ \mu\text{m}$ : Mehrere Absorptionsbanden aufgrund von charakteristischer Molekülanregung [5, 19, 21].

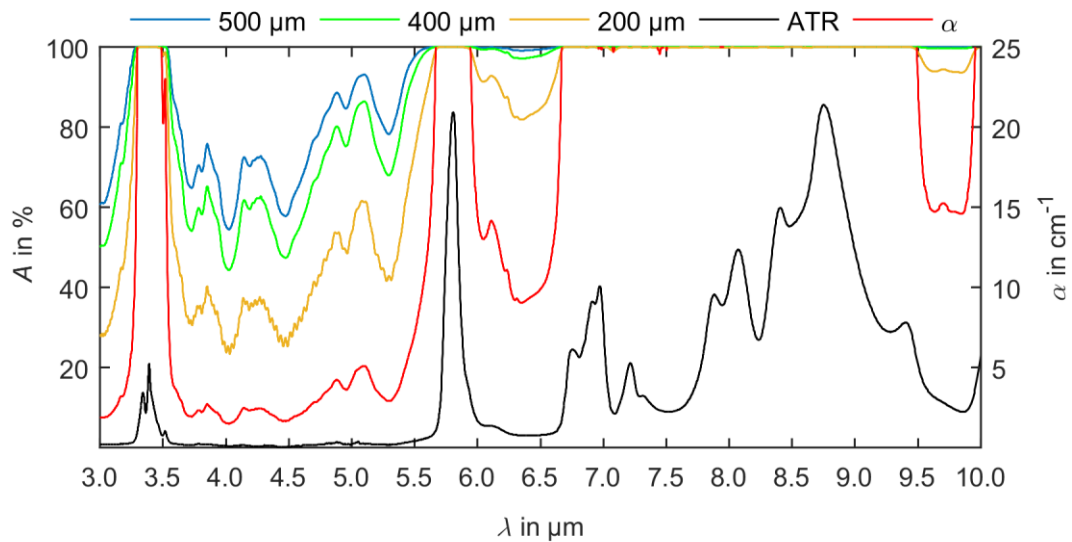


Abbildung 18: Ermittelter Absorptionsspektrum von PMMA-Proben im mid-IR, durch Transmissionsmessung bei einer Probendicke  $d = 500\ \mu\text{m}$  (blau),  $400\ \mu\text{m}$  (grün),  $200\ \mu\text{m}$  (orange), des daraus resultierenden Absorptionskoeffizienten (rot) sowie abgeschwächter Totalreflexion (ATR, schwarz).

- **NIR**,  $\lambda = 800\ \text{nm}$  bis  $3\ \mu\text{m}$ : Bereiche mit Absorption aufgrund von harmonischer Molekülanregung höherer Ordnung und gegenüber dem mid-IR-Bereich schwächer ausgeprägt [25].

- **VIS**,  $\lambda = 400$  bis  $800\ \text{nm}$ : Keine Absorption nachweisbar [21].

- **UV**,  $\lambda < 400\ \text{nm}$ : Absorption aufgrund direkter Elektronenionisation [21]. Die UV-Absorptionskante der PMMA-Proben, ermittelt aus einem gemessenen Absorptionsspektrum, entspricht bei den verwendeten Proben einer Bandlücke  $E_G \cong 3,3\ \text{eV}$  bzw.  $\lambda_G = 375\ \text{nm}$  und stimmt mit Literaturangaben überein [52].

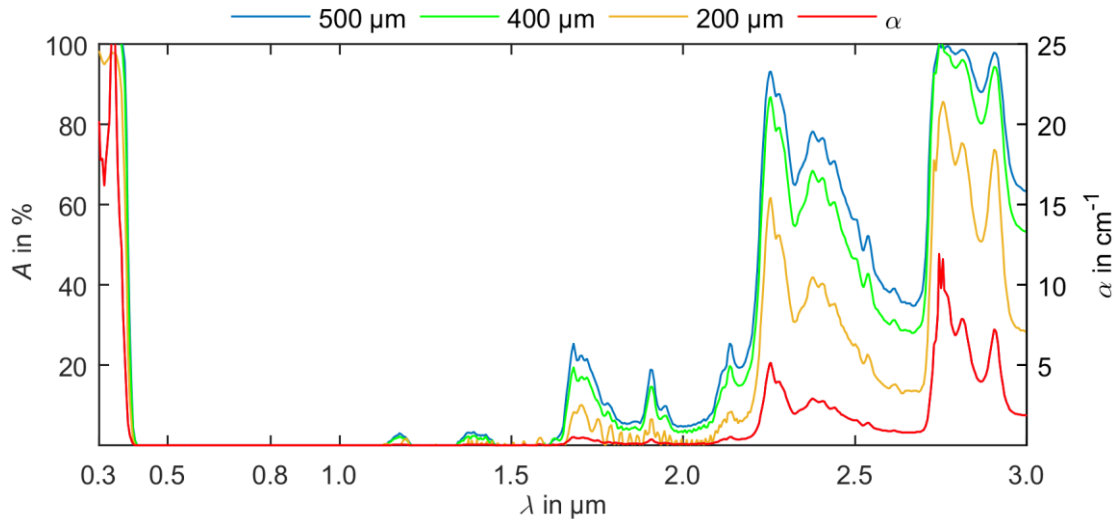


Abbildung 19: Ermitteltes Absorptionsspektrum von PMMA-Proben im UV-VIS, durch Transmissionsmessung bei einer Probendicke  $d = 500 \mu\text{m}$  (blau),  $400 \mu\text{m}$  (grün),  $200 \mu\text{m}$  (orange) und des daraus resultierenden Absorptionskoeffizienten (rot).

Die wellenlängenabhängige relative Absorption (Abbildung 18 und Abbildung 19) kann direkt aus den Messdaten beider Spektroskopieverfahren dargestellt bzw. berechnet werden. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  (rot) wird aus den schichtdickenabhängigen Transmissionsmessungen über

$$I(z) = (1 - R)^2 \cdot I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot z} \quad (4.36)$$

bestimmt, wobei  $R$  dem wellenlängenabhängigen Reflexionsgrad der Grenzfläche und  $I(z)$  der abgeschwächten Intensität der durch das Material transmittierten Strahlung entspricht. Sowohl bei gegossenem als auch extrudierten PMMA sind außerdem die ermittelten ATR-Absorptionsspektren identisch.

Tabelle 1: Ausgewählte wechselwirkende Molekülschwingungen der ermittelten Absorptionsbanden, dargestellt bei hochreinem PMMA [21, 53].

Schwingungsart	Wellenlänge in nm	Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$
C-H Streckschwingung	3390 & 2505	2949 & 2992
C=O Streckschwingung	5800	1723
CH <sub>3</sub> und CH <sub>2</sub> Deformationsschwingung	7215 & 6973	1386 & 1434
C-O Streckschwingung	8756, 8071, 7880	1142, 1239, 1269
Weitere PMMA-Absorptionsbanden*	11904, 10141, 9407	840, 986, 1063

\*keine eindeutige oder unterschiedliche Zuordnung in der recherchierten Literatur

Anhand der ermittelten Absorptionsbanden können Rückschlüsse auf im Material vorhandene Molekülgruppen und den nach Tabelle 1 dazugehörigen Schwingungszuständen gezogen werden. Als Referenzwellenlänge der Laserstrahlung, für mid-IR-Untersuchungen zu Resonant-Infraroter Ablation, ist die Wellenlänge  $\lambda \cong 3,4 \mu\text{m}$

geeignet, da in diesem Bereich eine hohe Absorption bei PMMA nachweisbar ist und entsprechend für diese Wellenlänge konzipierte Optiken, wie ein leistungsmodulierender Polarisator, verfügbar sind. Bei der Wellenlänge  $\lambda \cong 5,8 \mu\text{m}$  ist ebenfalls ein Absorptionsmaximum detektierbar, jedoch ist die verfügbare Pulsenergie der verwendeten Laserstrahlung zu gering.





## 5 Ergebnisse & Diskussion

### 5.1 Ablation von PMMA durch Laserstrahlung im UV-VIS-Bereich

#### 5.1.1 Ablationsverhalten in Abhängigkeit zum Herstellungsverfahren

Wie bereits in Kapitel 4.4 erwähnt, können viele Polymere über zwei verschiedene Herstellungsverfahren erzeugt werden, wobei für die Untersuchungen sowohl extrudierte PMMA-Folien (PMMA-XT) der Substratdicke  $d = [0,2; 0,25; 0,4; 0,5]$  mm als auch gegossenes PMMA (PMMA-GS) der Substratdicke  $d = [1,7; 4,0]$  mm verfügbar sind. Um für spätere Experimente eine Vorauswahl an Proben treffen zu können, wird des Ablationsverhalten beider Materialien verglichen (PMMA-GS  $d = 4$  mm und PMMA-XT  $d = 0,5$  mm) und mit Einzelpulsen (Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}} = 800$  nm, Pulsdauer  $\tau_{\text{H,pump}} \cong 40$  fs und variabler Fluenz  $H_0$ ) bestrahlt. Als Fokussieroptik wird eine dünne Linse mit der Brennweite  $f = 150$  mm verwendet. Bei  $\lambda_{\text{pump}} = 800$  nm ist nach den durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen (Kapitel 4.4, Abbildung 19) keine erhöhte Absorption bei PMMA detektierbar, weswegen eine Absorption der Laserstrahlung nur durch nichtlineare Prozesse beschrieben werden kann.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel unterteilen sich in eine mikroskopische Auswertung der erzeugten Ablationsstrukturen, durch Betrachtung der Oberflächentopografie, Ermittlung der probenspezifischen Zerstörschwelle sowie Berechnung des Keldysh-Parameters zur Abschätzung der beteiligten Absorptionsmechanismen. Die geometrischen Abmessungen der erzeugten Ablationsstrukturen auf dem PMMA-Substrat werden über eine Bilderfassungssoftware ermittelt und aus der Strukturfläche der Äquivalenzdurchmesser eines Kreises berechnet. Die Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  sowie der Strahlradius  $w$  wird mit der Methode des quadrierten Durchmessers ermittelt.

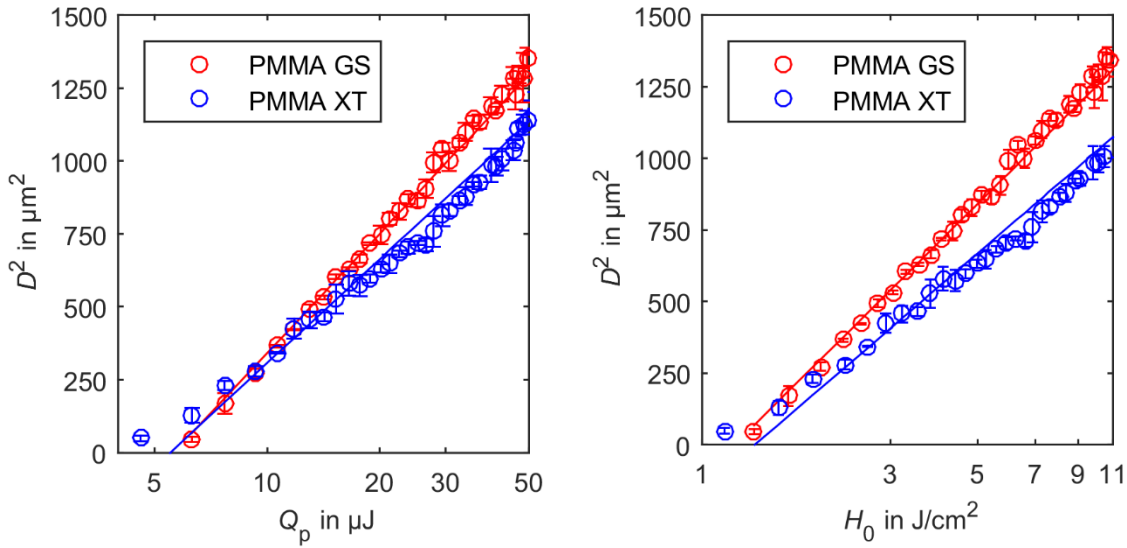


Abbildung 20: Quadrat des Durchmessers der erzeugten Strukturen in Abhängigkeit zur Pulsenergie  $Q_p$  (links) bzw. Fluenz  $H_0$  (rechts), bei unterschiedlichen PMMA-Proben und Einzelpuls-Abtrag, der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 800 \text{ nm}$  und Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ .

Die nach der Messung aus Abbildung 20 ermittelte Zerstörschwelle beträgt für Einzelpulsabtrag  $H_{\text{thr,GS}} = (1,21 \pm 0,05) \text{ J/cm}^2$  für die gegossene PMMA-Probe, bzw.  $H_{\text{thr,XT}} = (1,36 \pm 0,11) \text{ J/cm}^2$  für PMMA nach dem Extrusionsverfahren und ist damit im Bereich der Fehlertoleranzen unabhängig vom Herstellungsverfahren. Der unterschiedliche Anstieg der Graphen aus Abbildung 20 deutet auf einen größeren wirkenden Strahlradius bei PMMA-GS hin, was mit  $w_0 \cong (17,21 \pm 0,17) \mu\text{m}$  (PMMA-GS) gegenüber  $w_0 \cong (16,03 \pm 0,26) \mu\text{m}$  (PMMA-XT) tatsächlich der Fall ist. Der Unterschied ist jedoch gering und kann mit einer möglichen geringfügig veränderten Fokussierung der Laserstrahlung erklärt werden. Eine detaillierte Gegenüberstellung der Messdaten ist in Tabelle 2 (Kapitel 5.1.2) zu finden.

Die quantitative Auswertung der in Abbildung 21 dargestellten Ablationsstrukturen erfolgt durch konfokale Mikroskopie, wobei neben der direkten Darstellung der Mikroskopieaufnahmen eine zusätzliche Falschfarbendarstellung der Profiltiefe realisiert wird. Hierbei wird auf die unbestrahlte Materialoberfläche mit  $z = 0$  als Referenzebene normiert und Materialabtrag bzw. Materialaufwurf durch veränderte Farbgebung visualisiert. Die Höhendifferenzen  $\Delta z$  liegen im einstelligen Mikrometerbereich, welche im Vergleich zur Probendicke beider PMMA-Muster um mehrere Größenordnungen kleiner sind, weswegen beide Proben als Bulk-Substrate betrachtet werden können.

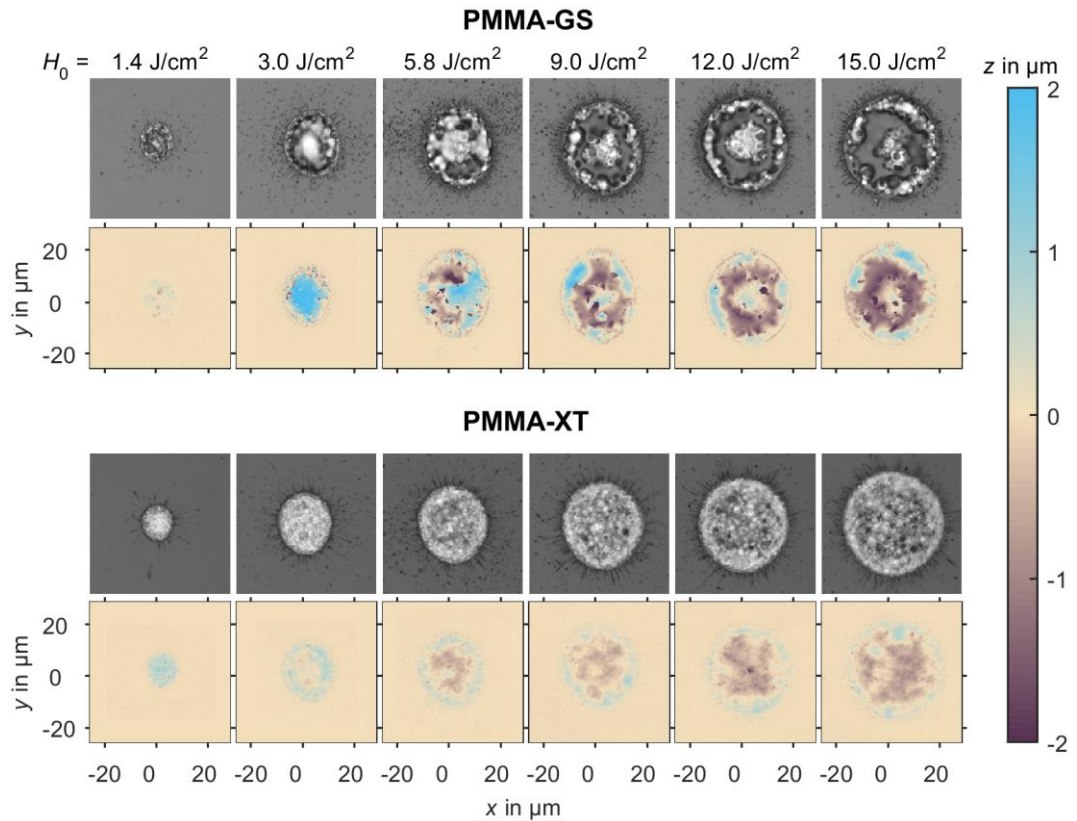


Abbildung 21: Topologie von Einzelpuls-Ablationsstrukturen auf PMMA-GS (oben) der Schichtdicke  $d = 4$  mm bzw. PMMA-XT (unten) der Schichtdicke  $d = 0,5$  mm, der Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}} = 800$  nm, Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40$  fs und verschiedenen Fluenzen  $H_0$ , mit optischer und konfokaler Mikroskopie gemessen.

Die Ablationsstrukturen weisen eine hohe Rauheit auf und unterscheiden sich optisch stark vom umliegenden Materialbereich, wobei eine wärmebeeinflusste Zone außerhalb der Ablationsstruktur gering ist. Bei geringen Fluenzen knapp oberhalb der Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  (Abbildung 21 links) ist bei beiden Proben kein Abtrag, aber stattdessen ein Aufwurf an wiedererstarteter Schmelze erkennbar. Dieses Phänomen eines Materialaufwurfs nahe der Zerstörschwelle ist bereits in verschiedenen vorhergehenden Untersuchungen diskutiert worden [54–57] und deutet auf eine hohe Schmelzodynamik hin. Baudach et al. [54] interpretiert dies mit einem verstärkten molekularen Aufbrechen der C-O-Bindung, wodurch CO und CO<sub>2</sub>-Gasprodukte aus dem Wechselwirkungsbereich entweichen und das lokale Zersetzen der Oberfläche sowie der Materialauswurf begünstigt wird. Erst mit weiter steigender Fluenz ist schließlich lokaler Materialabtrag erkennbar.

Deutlich unterscheiden sich die Ablagerungen in der Wechselwirkungszone bei einem Vergleich beider Proben, welche bei PMMA-GS (Abbildung 21 oben) wesentlich grobkörnigere Granulate gegenüber PMMA-XT (Abbildung 21 unten) aufweisen. Die Formung aus aufgeschmolzenen Rohgranulaten bei der Extrusion könnte eine Ursache für die stärkere und dennoch feinere Granulatausbildung in den Ablationsstrukturen von

PMMA-XT sein. Gleichzeitig ist bei PMMA-GS, insbesondere bei Fluenzen weit oberhalb der Zerstörschwelle, ein Abtrag mit einer geglätteten Oberfläche erkennbar (Abbildung 21 oben rechts). Eine Aussage über die Herkunft der Ablagerungen in der Wechselwirkungszone - ob hierbei nur wiedererstartete Schmelze vorliegt, oder die Ablagerungen später durch oberflächennahe chemische Reaktionen mit Teilchen aus der Luftatmosphäre entstehen - kann an dieser Stelle nicht geklärt werden. Die Ermittlung einer Ablationsschwelle  $H_{Abl}$ , ab der tatsächlich Material abgetragen wird, ist aufgrund der Ablagerungen stark erschwert und kann nur geschätzt werden, was im nächsten Kapitel erfolgt. Unter Verwendung einer inerten Schutzgasatmosphäre, eines über der Oberfläche strömenden Inertgases oder einer Materialbearbeitung im Vakuum könnte die Qualität der erzeugten Strukturen verbessert werden [58], allerdings wird in dieser Arbeit auf einen solchen Einsatz verzichtet, um die Ablationsergebnisse nicht zu verfälschen.

Unabhängig von den optisch unterscheidbaren Ablationsstrukturen beider Proben ist deren Zerstörschwelle vergleichbar, ebenso wie der fluenzabhängige Verlauf von Materialaufwurf und -abtrag. Als nächstes erfolgt die Einschätzung der wirkenden Absorptionsmechanismen durch den Keldysh-Parameter, wobei aufgrund identischer laser- und materialspezifischer Parameter eine Berechnung unabhängig von der Probenwahl durchführbar ist.

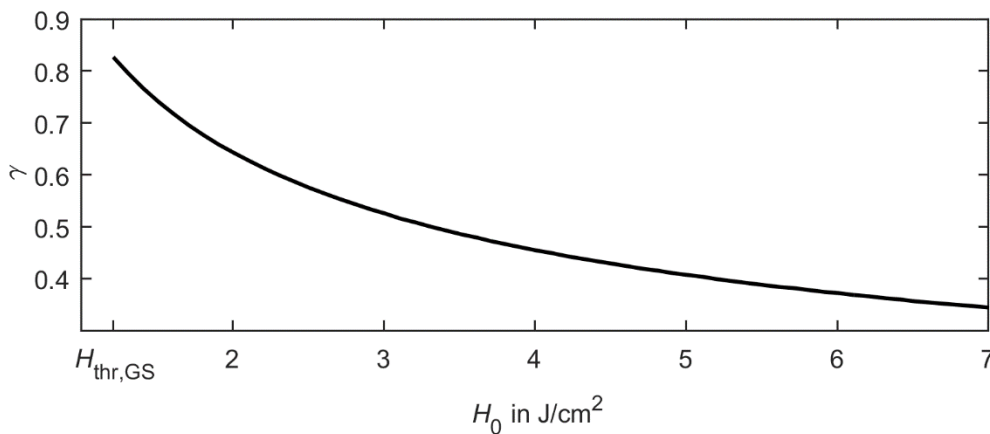


Abbildung 22: Berechneter Keldysh-Parameter in Abhängigkeit zur Fluenz  $H_0$ , für die Wellenlänge  $\lambda_{Pump} = 800$  nm, Pulsdauer  $\tau_{H,Pump} \cong 40$  fs und PMMA.

Nach Formel (3.7) kann, bei Verwendung der für diesen Versuch ermittelten laser- ( $\lambda_{Pump} = 800$  nm;  $\tau_{H,Pump} \cong 40$  fs) und materialspezifischen ( $n = 1,48$ ;  $E_G \cong 3,3$  eV) Parameter, für die jeweilige Zerstörschwelle  $H_{thr}$  ein Keldysh-Parameter  $\gamma_{thr,GS} = 0,83$  bzw.  $\gamma_{thr,XT} = 0,78$  berechnet und damit sowohl Multiphotonen- als auch Tunnelionisation als wirkende Absorptionsmechanismen bestimmt werden. Mit steigender Fluenz überwiegt nach Abbildung 22 die Tunnelionisation als dominierender

Absorptionsmechanismus. Eine Lawinenionisation ist bei der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung, mit einer Pulsdauer  $\tau_H \cong 40$  fs, unwahrscheinlich [32].

### 5.1.2 Ablationsverhalten in Abhängigkeit zur Pumpwellenlänge

Die bisherige Betrachtung des Ablationsverhaltens vom PMMA durch ultrakurz gepulste Laserstrahlung erfolgte bei gleichbleibender Wellenlänge. Nach den bisherigen Vorbetrachtungen (Kapitel 3.1) ist die Art des Strahlungs-Absorptionsmechanismus sowohl wellenlängen- als auch fluenzabhängig. Die Zusammenhänge zwischen Zerstörschwelle und den wirkenden Absorptionsmechanismen sollen daher näher untersucht werden, weswegen eine Versuchsdurchführung analog zu den Untersuchungen des Vorkapitels, erweitert um die ausgewählten Wellenlängen  $\lambda_{\text{pump}} = [260; 475; 700]$  nm im UV-VIS-Bereich, durchgeführt wird. Aufgrund gleicher Zerstörschwelle sowie einer besseren Auswertbarkeit der noch folgenden Reflektometriemessung für größere Substratdicken, wird für alle Folgeuntersuchungen PMMA-GS (Probendicke  $d = 4$  mm) als Probenmaterial gewählt. Die zeitliche und fluenz aufgelöste Abhängigkeit von Aufwurf- und Abtragsvolumen soll dabei intensiver studiert werden.

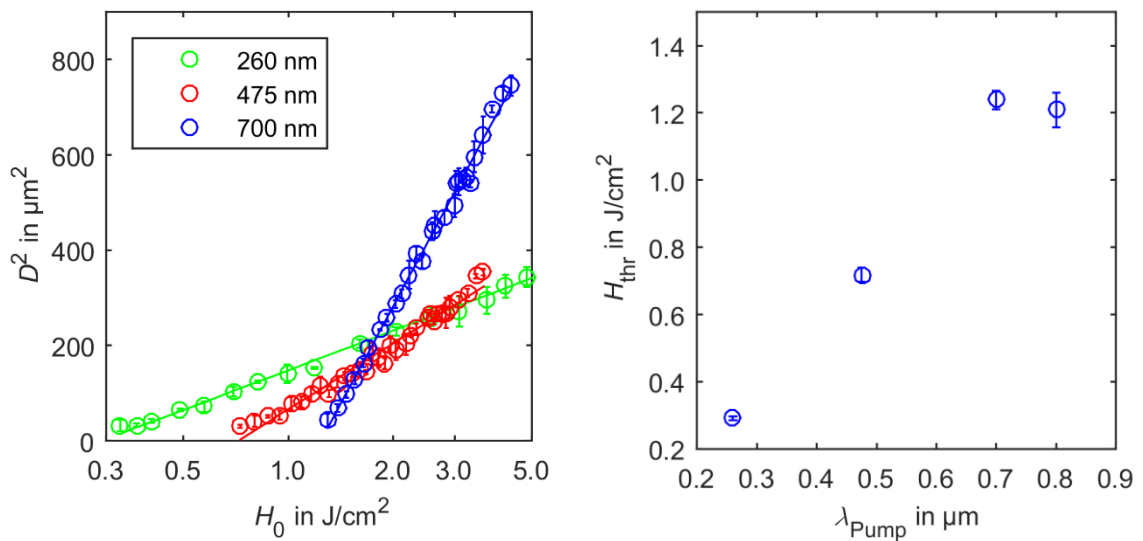


Abbildung 23: Quadrat des Durchmessers der erzeugten Strukturen in Abhängigkeit zur Fluenz (links), bei PMMA-GS und Einzelpuls-Abtrag, der Pulsdauer  $\tau_{H,\text{Pump}} \cong 40$  fs sowie unterschiedlichen Wellenlängen  $\lambda_{\text{pump}}$ . Daraus resultierende Zerstörschwellen  $H_{\text{thr}}$  (rechts), mit unterschiedlicher Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}}$ .

Nach der Methode des quadrierten Durchmessers kann für die betrachteten Wellenlängen (Abbildung 23 rechts) der Zusammenhang einer steigenden Zerstörschwelle mit größerer Wellenlänge ermittelt werden, wobei die Ablationsstrukturen in Abbildung 24 zu sehen sind. Der unterschiedliche Anstieg der Graphen (Abbildung 23 links) kann als mit steigender Wellenlänge größerer wirkender

Strahlradius (Tabelle 2 und Anhang B) interpretiert werden. Aufgrund unterschiedlicher verwendeter Fokussieroptiken kann jedoch keine allgemeingültige Aussage zur Abhängigkeit der Wellenlänge zum Strahlradius getroffen werden kann.

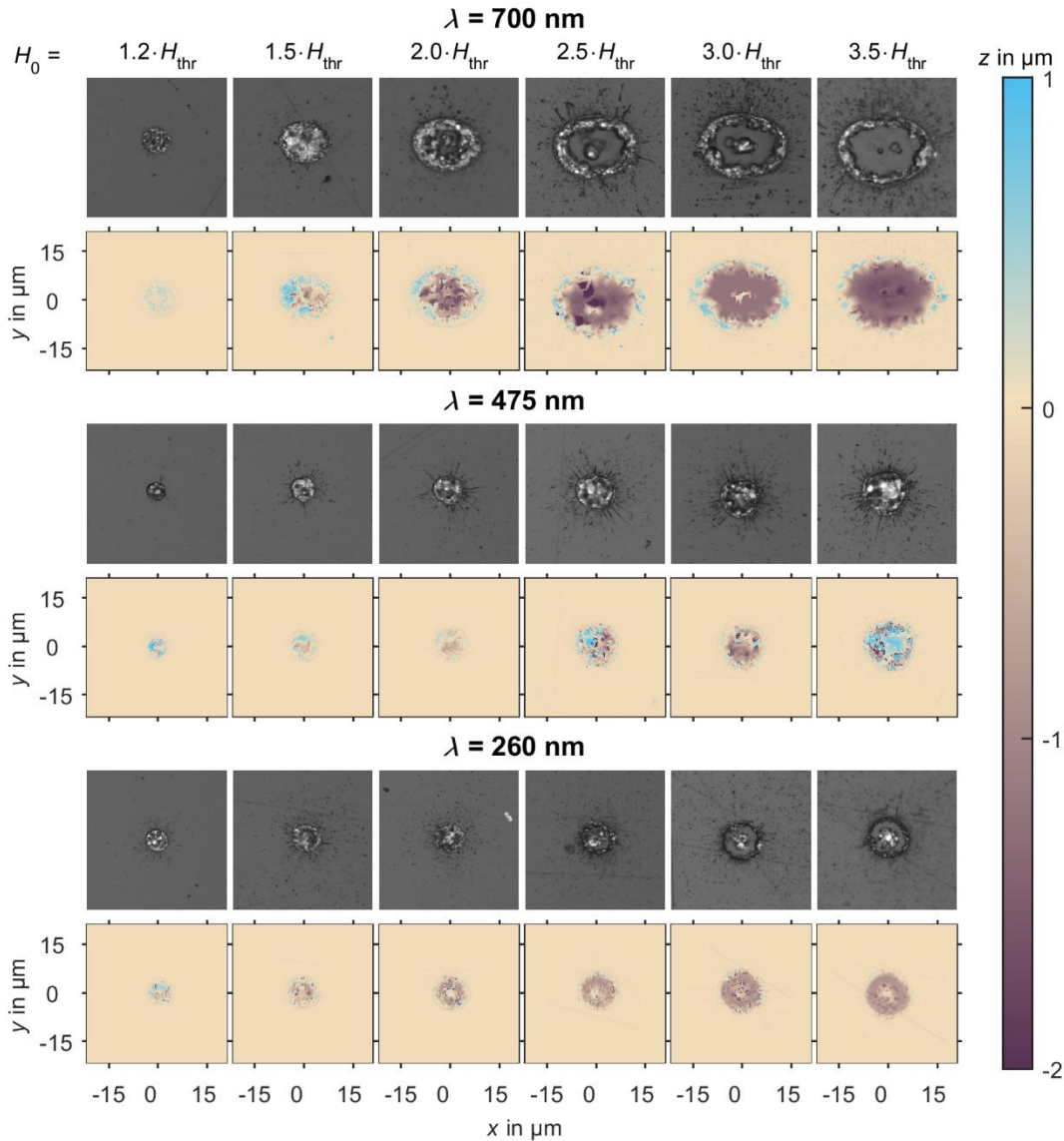


Abbildung 24: Topologie von Einzelpuls-Ablationsstrukturen auf PMMA-GS, der Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ , unterschiedlicher Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}}$  im UV-VIS-Bereich und verschiedenen normierten Fluenzen  $H_0$ , mit optischer und konfokaler Mikroskopie gemessen.

Die mit unterschiedlicher Fluenz  $H_0$  und drei verschiedenen Wellenlängen erzeugten Ablationsstrukturen in Abbildung 24 sind mit den bereits ausgewerteten Ablationsstrukturen aus Kapitel 5.1.1 vergleichbar. Für Fluenzen gleich oder leicht größer der Zerstörschwelle ist aufgeworfenes und wiedererstartetes Material, bei höheren Fluenzen lokal abgetragene Bereiche detektierbar. Die vielen Ablagerungen und das dadurch resultierende Aufwurfvolumen, bei der Ablationsstruktur mit der Wellenlänge  $\lambda = 475 \text{ nm}$  und  $H_0 = 3,5 \cdot H_{\text{thr}}$ , kann nicht zufriedenstellend erklärt werden. Selbst bei Strukturen mit gleichbleibenden Parametern sind allerdings wellenlängenunabhängig

erhebliche Schwankungen im Volumen und der Verteilung der Ablagerungen ermittelbar, wonach hierbei auch ein statistischer Ausreißer vorliegen kann. Zu erwähnen ist außerdem, dass sich der Einsatz des Parabolspiegels als Fokussieroptik aufgrund seiner geringen Dimensionierung, und damit auch die Fokussierung der Pumplaserstrahlung auf die Probenoberfläche, als schwierig gestaltet hat (siehe hierzu die erhöhte Elliptizität mit  $\lambda_{\text{Pump}} = 700 \text{ nm}$ , Abbildung 24). Die Verwendung des Parabolspiegels ist jedoch bei vielen Wellenlängen notwendig, da ansonsten keine ausreichend hohe Fluenz im Fokusbereich erreicht werden kann. Der fluenzabhängige Verlauf der Profiltiefe ist in Abbildung 24 nur unzureichend erkennbar, weswegen die Darstellung eines fluenz aufgelösten Profilquerschnitts besser geeignet ist (Abbildung 25).

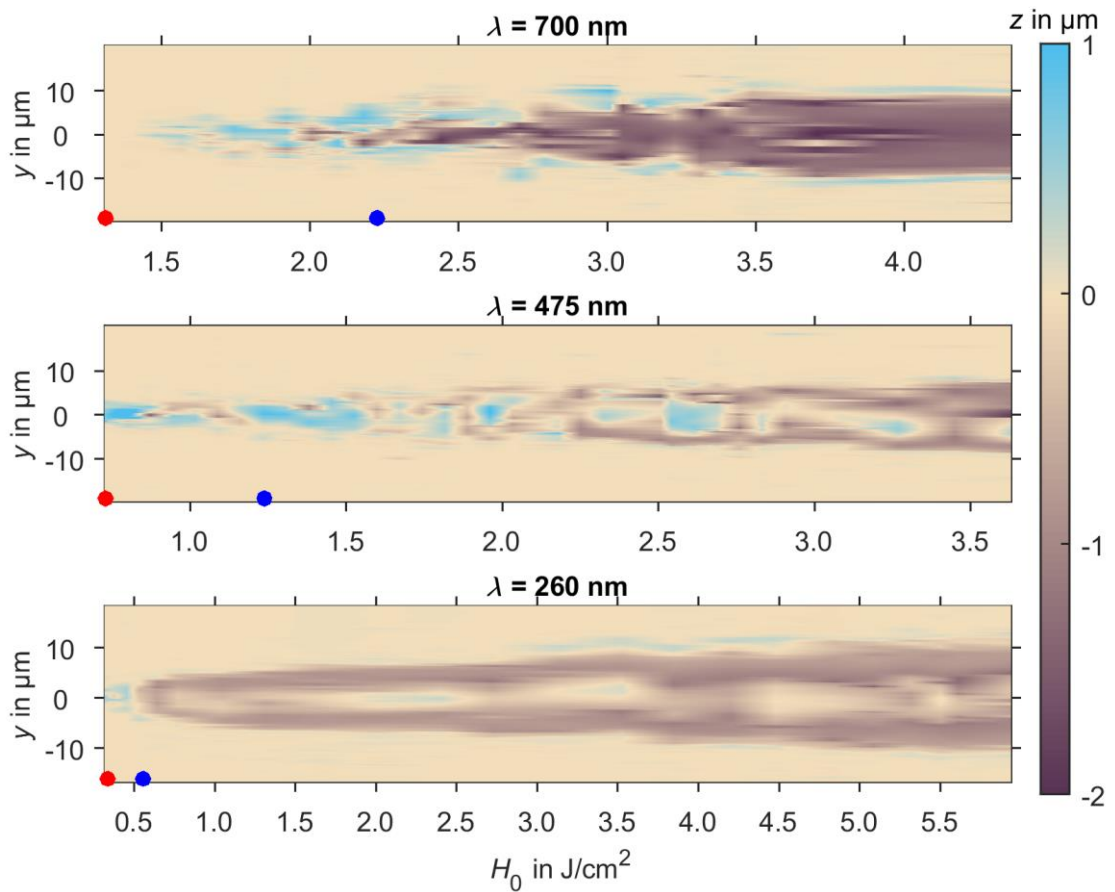


Abbildung 25: Fluenz aufgelöste Profiltiefe von Einzelpuls-Ablationsstrukturen auf PMMA-GS, der Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ , unterschiedlichen Wellenlängen  $\lambda_{\text{Pump}}$  im UV-VIS-Bereich, mit Konfokal-Mikroskopie gemessen. Markiert ist dabei die wellenlängenabhängige Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  (rot) sowie  $1,7 \cdot H_{\text{thr}}$  (blau) für erste lokale Materialablation.

Markiert ist in Abbildung 25 die wellenlängenabhängige Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  (rot) für einsetzende Oberflächenzerstörung sowie eine aus Abbildung 25 geschätzte Ablationsschwelle  $H_{\text{abl}} > 1,7 \cdot H_{\text{thr}}$  (blau) für beginnendem Materialabtrag bei nichtresonanten Wellenlängen. Auch hier weichen die Messwerte für die Wellenlänge



$\lambda_{\text{pump}} = 475 \text{ nm}$  ab, da die Strukturen durch sehr viele Ablagerungen gekennzeichnet sind. Generell ist mit steigender Fluenz ein immer stärker einsetzender Materialabtrag erkennbar, wobei eine Definition einer Ablationsschwelle aufgrund der vielen Ablagerungen nur näherungsweise möglich ist.

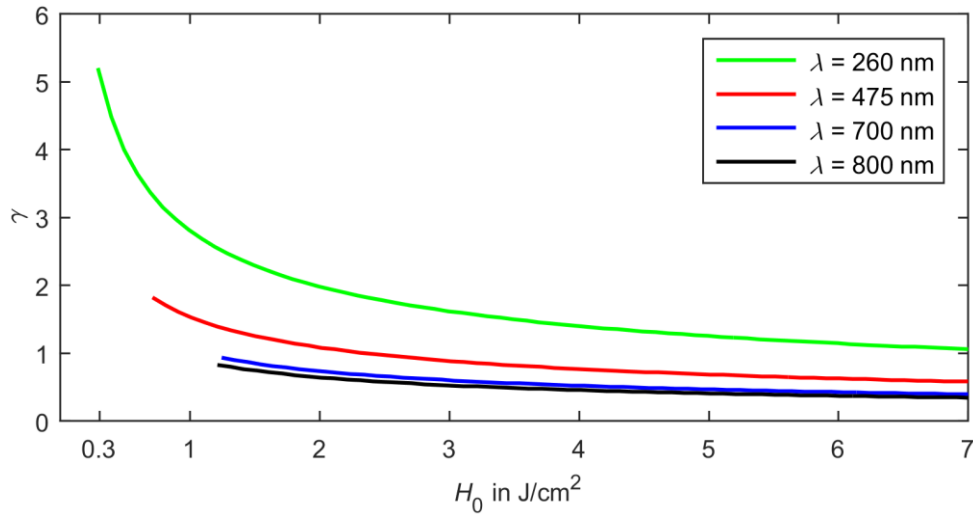


Abbildung 26: Berechneter Keldysh-Parameter in Abhängigkeit zur Fluenz  $H_0$ , für unterschiedliche Wellenlängen  $\lambda_{\text{pump}}$ , Pulsdauer  $\tau_{\text{H,pump}} \cong 40 \text{ fs}$  und PMMA.

Um aus dem bisher ermittelten Zusammenhang zwischen Zerstörschwelle und Wellenlänge auf die beteiligten Absorptionsmechanismen Rückschlüsse ziehen zu können, wird der Keldysh-Parameter berechnet. Der aus Formel (3.7) ermittelte und in Abbildung 26 dargestellte Verlauf zeigt zu kleinen Wellenlängen hin eine verstärkte Multiphotonenionisation als dominierenden Prozess, wobei dies unterhalb der UV-Absorptionskante einer direkten Elektronenionisation, also einer 1-Photonenabsorption, entspricht. Zu höheren Fluenzen verschiebt sich die Gewichtung der beteiligten Prozesse wieder zugunsten der Tunnelionisation. Das Auftreten nichtlinearer Prozesse in einem spektralen Bereich mit linearer Absorptionsfähigkeit, wie bei der Wellenlänge  $\lambda = 260 \text{ nm}$  der Fall, ist jedoch nicht zu erwarten.

Tabelle 2: Gegenüberstellung verschiedener Parameter der bisherigen UV-VIS-Experimente: Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}}$ , Pulsdauer  $\tau_{\text{H,pump}}$ , Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$ , wirkender Strahlradius  $w_0$ , Keldysh-Parameter der Zerstörschwelle  $\gamma_{\text{thr}}$  und Anzahl notwendiger Photonen  $k$  für eine Multiphotonenionisation.

$\lambda_{\text{pump}}$ in nm	$\tau_{\text{H,pump}}$ in fs	$H_{\text{thr}}$ in J/cm <sup>2</sup>	$w_0$ in $\mu\text{m}$	$\gamma_{\text{thr}}$	$k$
260 (GS)	40	$0,29 \pm 0,01$	$7,74 \pm 0,08$	5,20	1
475 (GS)	40	$0,73 \pm 0,02$	$10,00 \pm 0,15$	1,82	2
700 (GS)	40	$1,24 \pm 0,03$	$17,17 \pm 0,13$	0,93	2
800 (GS)	40	$1,21 \pm 0,05$	$17,22 \pm 0,17$	0,83	3
800 (XT)		$1,36 \pm 0,11$	$16,03 \pm 0,26$	0,78	



Aus den bisherigen Betrachtungen sowie der zusammenfassenden Gegenüberstellung in Tabelle 2 lässt sich ein Zusammenhang zwischen Zerstörschwelle und beteiligtem Absorptionsmechanismus herleiten. Eine direkte Elektronenionisation resultiert gegenüber reinen nichtlinearen Prozessen in einer geringeren Zerstörschwelle, ebenso wie dies bei Beteiligung von Multiphotonenionisation gegenüber der Tunnelionisation gilt. Zwar können mit der Tunnelionisation, da hierbei auch ein 1-Photonen-Prozess vorliegt, theoretisch mehr Elektronen angeregt werden, jedoch ist die Ionisationswahrscheinlichkeit bei gleicher Strahlungsintensität gegenüber einer Multiphotonenionisation stark verringert (Kapitel 3.1.4, Abbildung 6). Vereinfacht lässt sich dies durch  $H_{\text{thr,lin}} < H_{\text{thr,MPI}} < H_{\text{thr,TI}}$  ausdrücken, wobei insbesondere bei den nichtlinearen Mechanismen ein gleichzeitiges Auftreten möglich ist und die ermittelte Zerstörschwelle als resultierende Zerstörschwelle der beteiligten Mechanismen zu verstehen ist. Bei größerer Wellenlänge sinkt die Ionisationswahrscheinlichkeit einer Multiphotonenionisation ab (Kapitel 3.1.4) bzw. steigt die Zerstörschwelle an, wobei dies auch durch den Übergang zu einem Multiphotonen-Prozess höherer Ordnung geschehen kann. Eine solcher Wechsel, von einem 2-Photonen zu einem 3-Photonen-Prozess, sollte zwischen den Wellenlängen  $700 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$  stattfinden, was durch die Experimente jedoch nicht verifizierbar ist. Eine mögliche Begründung wäre der durch den Keldysh-Parameter nachweisbar verringerte Einfluss einer Multiphotonenionisation bei gleichzeitig verstärktem Auftreten der Tunnelionisation, wodurch die Ionisationswahrscheinlichkeit reduziert wird.

### 5.1.3 Reflektometrie bei der Pumpwellenlänge $\lambda = 700 \text{ nm}$

In den bisherigen Untersuchungen konnten Aussagen über die beteiligten Absorptionsmechanismen getroffen, sowie visuell unterschiedliche Oberflächenmodifikationen in Abhängigkeit zur Fluenz beobachtet werden. Um diese Beobachtungen genauer verifizieren zu können, soll durch Pump-Probe-Diagnostik die zeitlich aufgelöste Änderung der relativen Reflektivität ermittelt und interpretiert werden. In vorhergehenden Untersuchungen zu zeitaufgelöster Pump-Probe-Reflektometrie an Dielektrika [7, 43, 59] wurde im Allgemeinen eine positive Änderung der relativen Reflektivität mit einem entstehenden Elektronenplasma, sowie eine negative Änderung mit einer Strukturmodifikation des Materials interpretiert. Die in den recherchierten Arbeiten verwendete Pumpwellenlänge ist mit  $\lambda_{\text{pump}} = 800 \text{ nm}$  identisch, weswegen eine reflektometrische Untersuchung bei anderen Wellenlängen von Interesse ist und in dieser Arbeit auch durchgeführt wird. Zum Verständnis der durch Pump-Probe-Reflektometrie detektierten Änderung der relativen Reflektivität wird zu Beginn mit einer festen Pumpwellenlänge  $\lambda_{\text{pump}} = 700 \text{ nm}$  gearbeitet. In den

Kapiteln 5.1.5 und 5.2.3 werden die Untersuchungen dann auf weitere Spektralbereiche ausgeweitet.

Für jede Messung trifft ein Einzelpuls der Pump- und Probestrahlung auf das PMMA-Substrat, wobei durch Verzögerung der Probe- zur Pumpstrahlung der orts aufgelöst reflektierte Anteil der Probestrahlung mit einer minimalen Zeitauflösung  $\Delta t = \tau_{H,Probe}$  und einem gesamten Messbereich  $\Delta t_{Ges} = 2$  ns vom CCD-Sensor detektiert wird. Für jeden Zeitschritt muss eine neue orts aufgelöste Messung durchgeführt werden, dabei wird in einer vollständigen Messreihe der Zeitschritt variiert, während Wellenlänge und Fluenz konstant bleibt. Der Referenzwert  $t = 0$  wird für den Zeitpunkt vor der ersten detektierbaren relativen Reflektivitätsänderung gewählt. Pro Zeitschritt und Fluenz werden bis zu drei Messungen durchgeführt und miteinander überlagert, um Messabweichungen zu verringern.

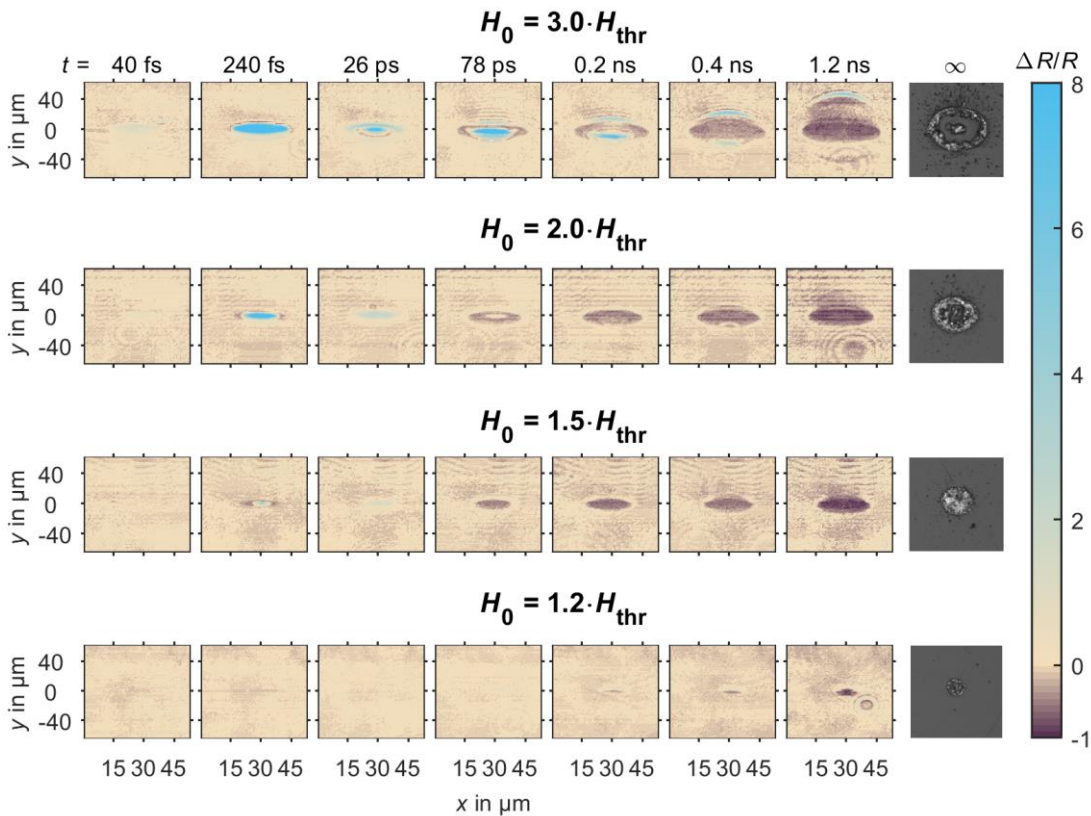


Abbildung 27: Ortsaufgelöste relative Reflektivität  $\Delta R/R$  bei PMMA-GS, nach Anregung mit Pumpstrahlung  $\lambda_{Pump} = 700$  nm,  $\tau_{H,Pump} \cong 40$  fs und Detektion durch Probestrahlung  $\lambda_{Probe} = 800$  nm,  $\tau_{H,Probe} \cong 60$  fs, für verschiedene Verzögerungszeiten  $t$  zwischen Pump- und Probe-Strahlung sowie verschiedenen normierten Fluenzen  $H_0$ . Zum Vergleich die entstandenen Ablationsstrukturen (rechts), ermittelt durch optische Mikroskopie.

Bei der reflektometrischen Messung nach Abbildung 27 erfolgt eine erste exemplarische Betrachtung mit der Wellenlänge  $\lambda_{Pump} = 700$  nm, wobei die Messung und orts aufgelöste Darstellung unter dem Einfallswinkel  $\theta = 62^\circ$  erfolgt. Insbesondere bei hohen Fluenzen sind drei unterschiedliche Verläufe erkennbar.

1. Kurz nach dem definierten Referenzwert  $t = 0$  kann eine ansteigende positive Änderung der relativen Reflektivität detektiert werden.
2. Der Bereich der positiven Änderung wird nach einem Zeitintervall von ca. 10-50 ps durch eine negative Änderung der relativen Reflektivität abgelöst.
3. Bei hohen Fluenzen ist nach einem Zeitintervall von mehreren 100 ps ein Bereich beobachtbar, der sich konzentrisch aus der Wechselwirkungszone entfernt.

Für ein besseres Erkennen der verschiedenen Zusammenhänge bietet sich zur Visualisierung auch hier der Verlauf einer Querschnittsdarstellung an, wobei hier nicht die Profiltiefe, sondern die Änderung der relativen Reflektivität betrachtet werden soll.

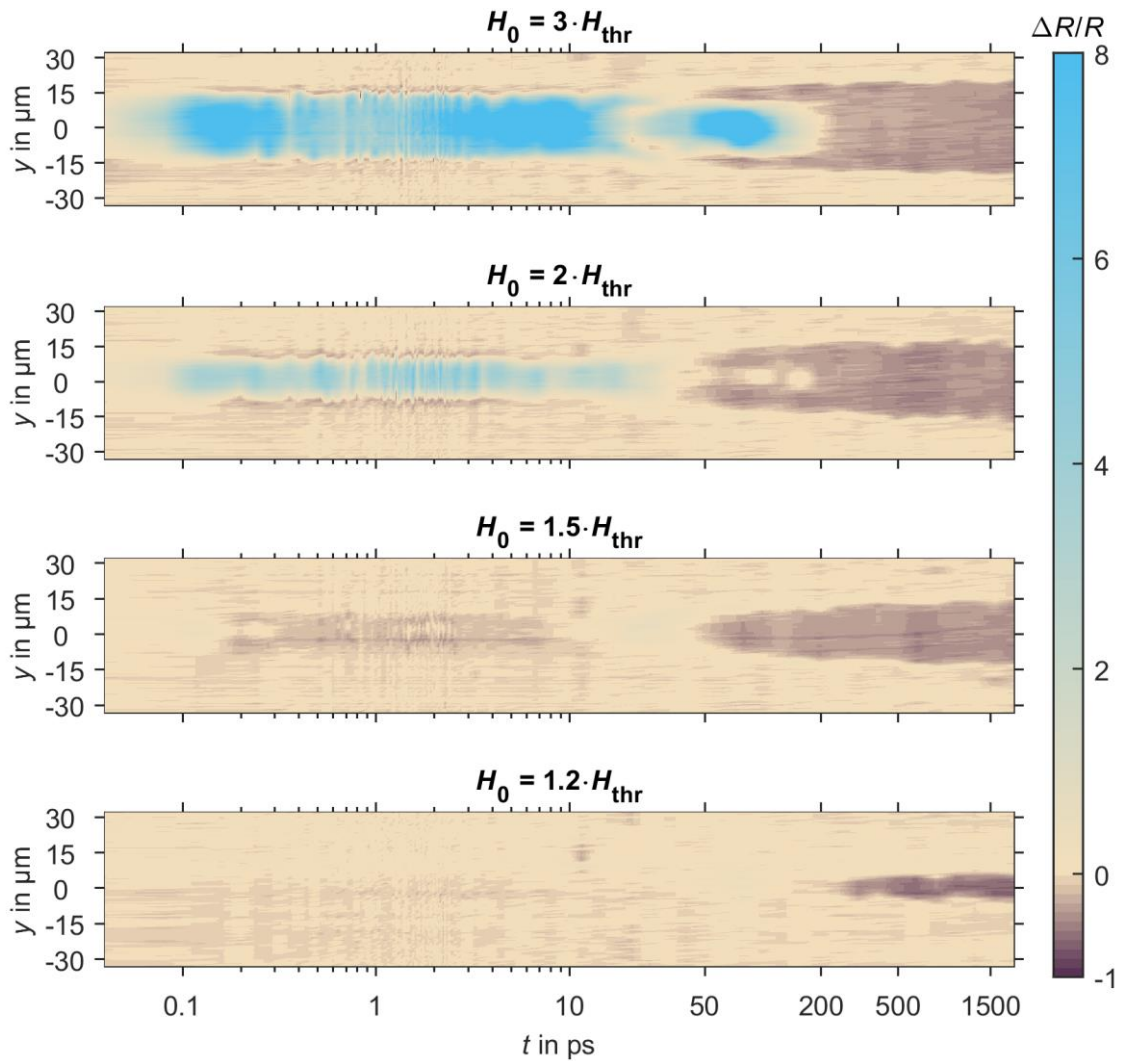


Abbildung 28: Zeitaufgelöste relative Reflektivität  $\Delta R/R$  bei PMMA-GS, in Abhängigkeit zur Verzögerungszeit  $t$  zwischen Pump- und Probestrahlung, der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 700 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Probe}} = 800 \text{ nm}$ , Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ ,  $\tau_{\text{H,Probe}} \cong 60 \text{ fs}$  und verschiedenen normierten Fluenzen  $H_0$ .

Ab dem Zeitpunkt  $t = 0$  erhöht sich nach Abbildung 28 bei einer Fluenz  $H_0 > 2 \cdot H_{\text{thr}}$  die relative Reflektivität  $\Delta R/R$  der Wechselwirkungszone gegenüber der unbeeinflussten Materialoberfläche über eine Dauer von mehreren Pikosekunden, bevor eine negative

relative Reflektivität beobachtbar ist. Wie bereits in Kapitel 3.1.5 betrachtet, besteht ein Zusammenhang zwischen der detektierten erhöhten Reflektivität und einer steigenden Ladungsträgerdichte in der Wechselwirkungszone. Wenn die Dichte freier Elektronen steigt, erhöht sich auch die Plasmafrequenz des Elektronenplasmas, wodurch nahe der Kreisfrequenz der Laserstrahlung die Reflektivität des Elektronenplasmas stark ansteigt [7, 59]. Die beobachtete positive Änderung der relativen Reflektivität und die damit einhergehende Teilchendichte eines Elektronenplasmas skaliert mit der Fluenz und ist insbesondere bei Fluenzen knapp oberhalb der Materialzerstörungsschwelle stark verringert (Abbildung 27 unten, Fluenz  $H_0 = 1,2 \cdot H_{\text{thr}}$ ) oder nicht detektierbar (fluenz aufgelöste Darstellung in Abbildung 29). Ebenfalls steigt mit hoher Fluenz die positive Änderung der relativen Reflektivität schneller an und kann auch über einen längeren Zeitbereich detektiert werden.

Nach einem Zeitbereich von ca. 10-50 ps geht die positive Änderung der relativen Reflektivität in eine negative Änderung über, wobei der Zeitbereich nicht fest definierbar ist (Abbildung 27). Da nach der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung neue Ladungsträger nur noch kurzzeitig durch Stoßionisation generiert werden können, sinkt die Dichte freier Elektronen ab, gleichzeitig wird ein Teil der Plasmaenergie durch Elektron-Phonon-Stöße in das Material übertragen [60]. Die im bisherigen Verlauf stark ionisierte Probenoberfläche ist aufgrund lokal aufgebrochener Molekülbindungen in ihrer Struktur zunehmend geschädigt. Der reflektierte Anteil der Probestrahlung wird, nachdem kein Elektronenplasma mehr detektierbar ist, stärker gestreut, wodurch die durch den Detektor wahrgenommene Änderung der relativen Reflektivität negativ wird [7]. Eine solche Streuung ist ebenfalls in den Randbereichen der positiven Reflektivitätsänderung detektierbar, ein Zusammenhang zu einer Veränderung der Materialstruktur ist zu einem so frühen Zeitpunkt jedoch unwahrscheinlich.

Nach einer Zeitdauer von mehreren hundert Pikosekunden ist bei hohen Fluenzen (Abbildung 27 und Abbildung 28, Fluenz  $H_0 > 2 \cdot H_{\text{thr}}$ ) eine sich vom Wechselwirkungsbereich konzentrisch ausbreitende Zone beobachtbar. In der Darstellung der fluenz aufgelösten Änderung der Profiltiefe von Einzelpuls-Ablationsstrukturen (Abbildung 25) ist in einem ähnlichen Fluenzbereich ( $H_{\text{abl}} > 1,7 \cdot H_{\text{thr}}$ ) ein abgetragenes Materialvolumen nachweisbar, wodurch dieser beobachtete Vorgang einer Stoßfront ablatierten Materials entsprechen könnte.

Die bisher ermittelten Zusammenhänge der Zerstörungsschwelle  $H_{\text{thr}}$  sowie der geschätzten Ablationsschwelle  $H_{\text{abl}}$  sind mit den bisherigen Darstellungen der Reflektometrie-Messwerte noch nicht eindeutig genug verifizierbar. Die Visualisierung der relativen Reflektivitätsänderung  $\Delta R/R$  erfolgt daher in Abhängigkeit zur Fluenz, wobei

ausgewählte zeitliche Verzögerungsschritte gesondert gemessen und ausgewertet werden.

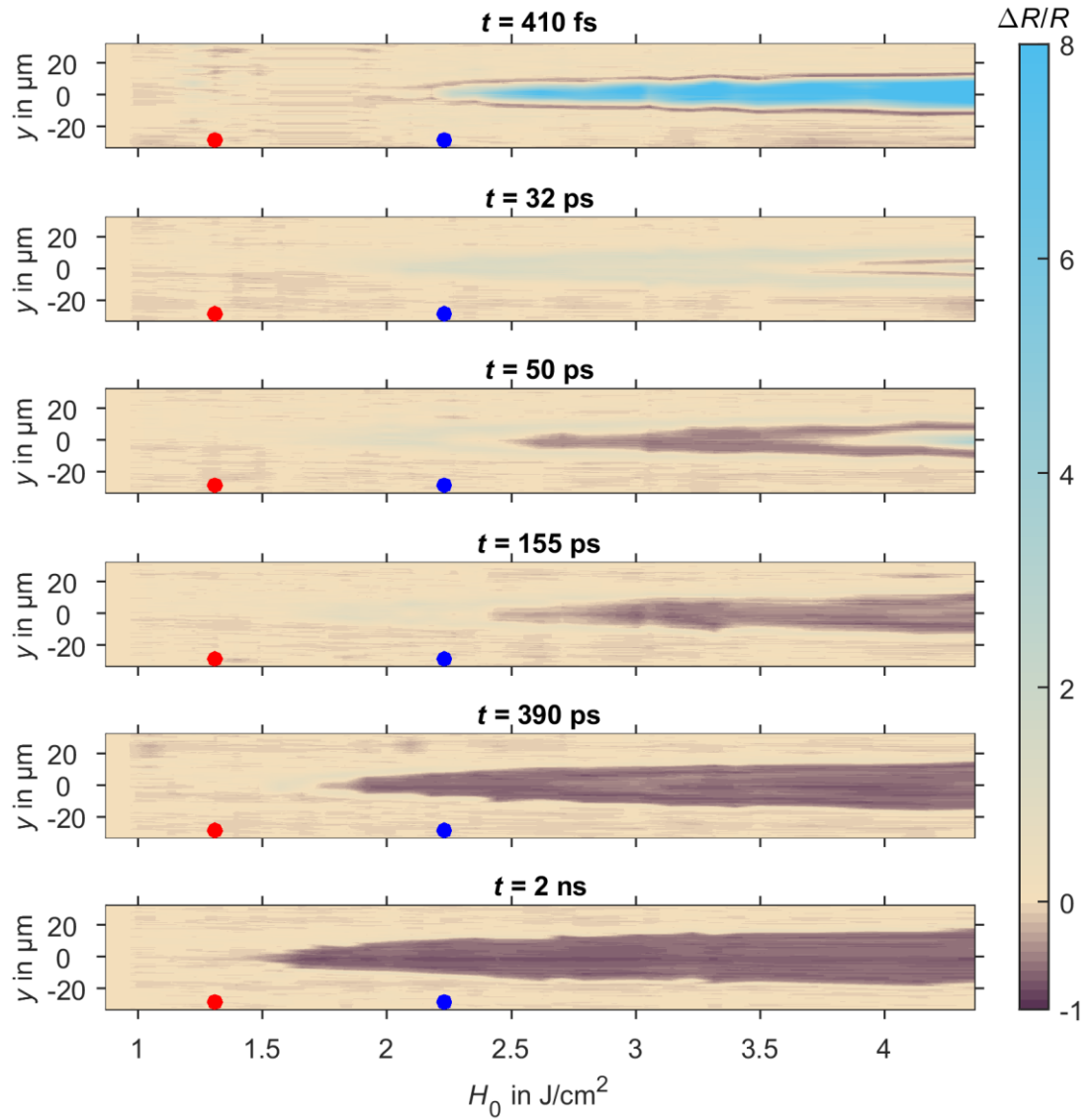


Abbildung 29: Fluenz aufgelöste relative Reflektivität  $\Delta R/R$  bei PMMA-GS, unterschiedlichen Verzögerungszeiten  $t$  zwischen Pump- und Probestrahlung, der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 700 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Probe}} = 800 \text{ nm}$  sowie der Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ ,  $\tau_{\text{H,Probe}} \cong 60 \text{ fs}$ . Markiert ist dabei die wellenlängenabhängige Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  (rot) sowie  $1,7 \cdot H_{\text{thr}}$  (blau) für erste lokale Materialablation.

Die Fluenz der Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  (rot) sowie der Ablationsschwelle  $H_{\text{abl}}$  (blau) ist hierbei in Abbildung 29 farblich markiert. Bei großen Zeitintervallen, hier  $t = 2 \text{ ns}$ , kann eine beginnende negative Änderung der relativen Reflektivität, was in Zusammenhang mit einer zerstörenden Oberflächenmodifikation steht, gut mit der Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  in Verbindung gebracht werden. Gleichzeitig kann am Beispiel des Zeitintervalls  $t = 410 \text{ fs}$  der Anstieg der positiven Änderung, respektive der Detektion eines Elektronenplasmas, mit der Ablationsschwelle  $H_{\text{abl}} > 1,7 \cdot H_{\text{thr}}$  in Zusammenhang gebracht werden.

### 5.1.4 Ellipsometrie bei der Pumpwellenlänge $\lambda = 800$ nm

Durch die Auswertung der durchgeführten Reflektometriemessungen lässt sich mit Detektion einer positiven Änderung der relativen Reflektivität die Entstehung eines Elektronenplasmas nachweisen, das reflektiv für die Laserstrahlung wirkt. Über die polarisationsabhängige Reflexion der Probestrahlung lässt sich nach Formel (3.22) Brechzahl und Extinktionskoeffizient des Materials ermitteln, wobei bei der Reflektometrie die genaue Polarisation nach der Reflexion unbekannt ist und hierzu noch keine gesonderte Ermittlung von realen und imaginären Anteil des komplexen Brechungsindex durchgeführt werden kann. Durch Detektion der reflektierten polarisationsabhängigen Strahlungsintensität über das Messprinzip der Ellipsometrie kann diese Unterscheidung vorgenommen werden, weswegen der Ablationsprozess von PMMA exemplarisch für eine Parameterkombination (PMMA GS, Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 800$  nm,  $\lambda_{\text{Probe}} = 440$  nm, Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40$  fs,  $\tau_{\text{H,Probe}} \cong 100$  fs und Fluenz  $H_0 = 3,1$  J/cm<sup>2</sup>) vorgenommen und nach den Betrachtungen aus Kapitel 3.2.4 der komplexe Brechungsindex ermittelt wird. Die gewählte Pumpwellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 800$  nm ermöglicht anlagenseitig eine große Pulsenergie, wodurch die Fokussierung der Laserstrahlung mit einer dünnen Linse der Brennweite  $f = 150$  mm einfach realisierbar ist. Gleichzeitig muss, um die Detektion von Streulicht zu vermeiden, eine andere Probewellenlänge mit  $\lambda_{\text{Probe}} = 440$  nm gewählt werden.

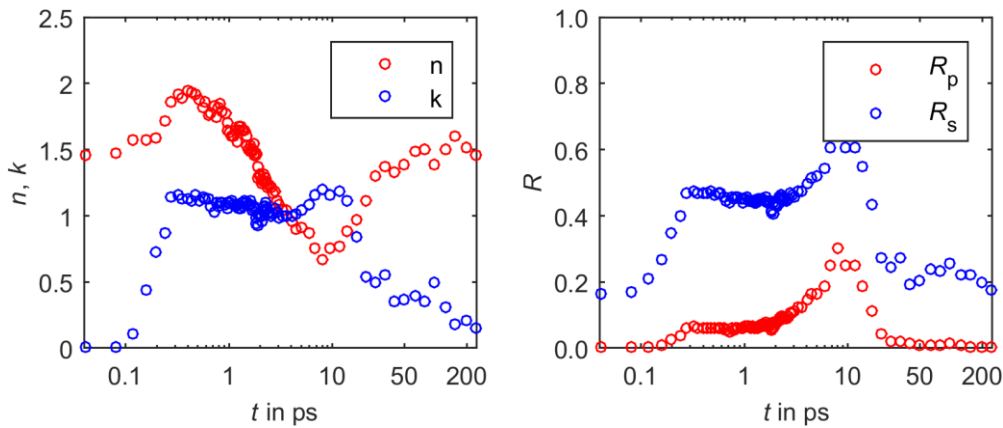


Abbildung 30: Zeit aufgelöste Änderung der aus den gemessenen Ellipsometrieparametern  $\Delta$  und  $\Psi$  berechneten Werte für  $n$  und  $k$  (links), sowie der polarisationsabhängigen Reflexionsgrade  $R_p$  und  $R_s$  (rechts), bei PMMA-GS, der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 800$  nm,  $\lambda_{\text{Probe}} = 440$  nm sowie der Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40$  fs,  $\tau_{\text{H,Probe}} \cong 100$  fs und der Fluenz  $H_0 = 3,1$  J/cm<sup>2</sup>. Jeder Messwert entspricht der Mittelung aus einer 13x9 Pixel Messfläche, zentriert auf den Mittelpunkt des Wechselwirkungsbereiches.

Im Gegensatz zu den bisherigen Reflektometriemessungen kann eine direkte Unterscheidung zwischen paralleler und senkrechter Komponente des Reflexionsgrades, welche dem quadrierten Reflexionskoeffizienten entsprechen, vorgenommen werden (Abbildung 30 rechts). Da der verwendete Einfallswinkel  $\theta = 61^\circ$  der Probestrahlung

nahe dem wellenlängenspezifischen Brewsterwinkel  $\theta_{B,440} = 56,3^\circ$  für PMMA liegt, ist für die parallel polarisierte Komponente im unmodifizierten Bereich der PMMA-Probe ( $t < 100$  fs) nahezu keine Reflektivität messbar. Der vor einer Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung ermittelte komplexe Brechungsindex (Abbildung 30 links) mit Brechzahl  $n_{440} \cong 1,5$  und Extinktionskoeffizient  $k_{440} \cong 0$  entspricht den erwarteten Werten für PMMA [61] und kann auch durch eine Vergleichsmessung mit einem kommerziellen Ellipsometer (*Accurion Nanofilm\_ep4*) bestätigt werden.

Mit beginnender Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung ist mit steigender absoluter Reflektivität die Entstehung eines Elektronenplasmas nachweisbar, die Werte für Extinktionskoeffizient und Brechzahl steigen an. Das Material bekommt aufgrund des steigenden Extinktionskoeffizienten  $k$  und dem Zusammenhang nach Formel (3.25) einen metallischen Charakter und ist nicht mehr vollständig transparent für die wechselwirkende Laserstrahlung. In einem Zeitraum von mehr als 10 ps bleiben die Werte für  $k$  hoch, bevor sich diese wieder ihrem Ursprungswert annähern. Der beobachtete Anstieg der Brechzahl  $n$  zu Beginn der Ellipsometriemessung kann mit dem optischen Kerr-Effekt erklärt werden, wonach die Brechzahl des Materials mit

$$n = n_0 + n_1 \cdot I \quad (5.37)$$

durch die hohe Strahlungsintensität  $I$  einer ultrakurz gepulsten Laserstrahlung beeinflusst wird [62]. Interessant ist der weitere Verlauf der Brechzahl  $n$ , welche schließlich bis unter ihren ursprünglichen Wert absinkt. Nach ungefähr 10 ps nähert sich, genauso wie der Extinktionskoeffizient, die Brechzahl des modifizierten Materials wieder ihrem Ursprungswert an. Eine verringerte Brechzahl kann verschiedene Ursachen haben, wie zum Beispiel eine Strukturveränderung durch Bildung von Störstellen oder die Wechselwirkung der Probe-Laserstrahlung mit einer über dem Substrat befindlichen Schicht, welche eine geringere Brechzahl als das Substrat aufweist. Ein bei Absorption durch Elektronenanregung naheliegender Erklärungsansatz für das kurzzeitige Absinken der materialspezifischen Brechzahl bis weit unter ihren Ursprungswert kann über die Betrachtung des entstehenden Elektronenplasmas und dessen Wechselwirkung mit der Probestrahlung erfolgen. Mit größeren Zeitabständen zur initialen Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung durchläuft die Probestrahlung das sich ausbreitende Elektronenplasma, welches die Brechzahl  $n_p$  mit

$$n_p = \sqrt{1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}} \quad (5.38)$$



aufweist [11]. Die Brechzahl des Plasmas ist mit  $n_p < 1$  geringer als die Substratbrechzahl und nach den Betrachtungen in Kapitel 3.1.5 direkt von der Elektronendichte abhängig. Wird mit der Plasmafrequenz die Frequenz der Laserstrahlung erreicht, kann die Laserstrahlung nicht mehr in das Plasma eindringen und wird reflektiert. Die Reflexion ist jedoch nicht als Reflexion an einer festen Grenzfläche, sondern bei einem Plasma mit kontinuierlicher Brechzahländerung als zunehmende Ablenkung zu verstehen [42], wodurch sich der durch Ellipsometrie ermittelte Wert der Brechzahl aus dem effektiven Medium eines Plasmas und eines PMMA-Substrat ergibt. Nach einer Zeit von 10 ps nähern sich die Werte für Extinktionskoeffizient und Brechzahl wieder ihrem ursprünglichen Wert an, da die Ladungsträgerdichte wieder unter die kritische Dichte freier Elektronen fällt und das Plasma wieder transparent wird.

### 5.1.5 Reflektometrie bei unterschiedlicher Pumpwellenlänge

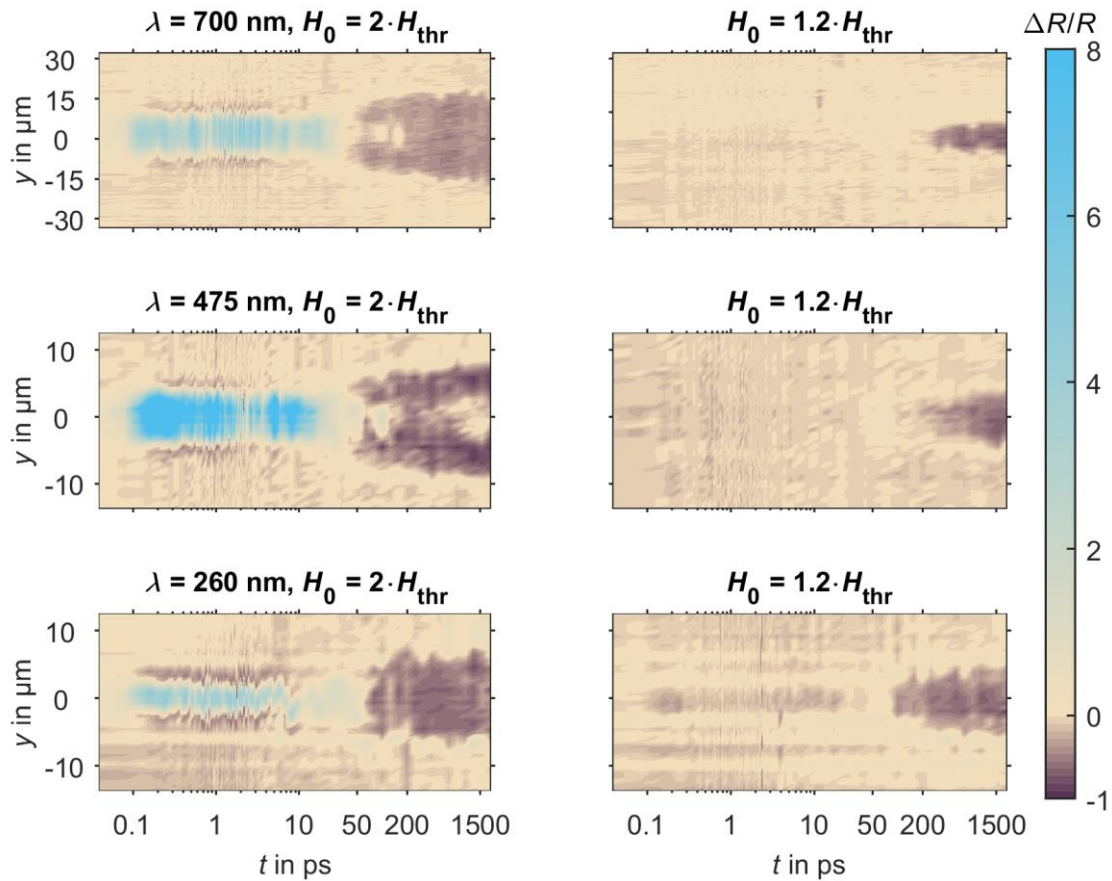


Abbildung 31: Zeitaufgelöste relative Reflektivität  $\Delta R/R$  bei PMMA-GS, in Abhängigkeit zur Verzögerungszeit  $t$  zwischen Probe- und Pumpstrahlung, verschiedenen Wellenlängen  $\lambda_{\text{Pump}}$  im UV-VIS-Bereich, sowie  $\lambda_{\text{Probe}} = 800 \text{ nm}$  und der Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ ,  $\tau_{\text{H,Probe}} \cong 60 \text{ fs}$ .

Ergänzend zu der bisherigen Reflektometriemessung, angeregt mit Laserstrahlung der festen Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 700 \text{ nm}$ , erfolgt nach Abbildung 31 nun auch eine



Auswertung der Anregung mit Laserstrahlung der Wellenlängen  $\lambda_{\text{pump}} = 475 \text{ nm}$  und  $260 \text{ nm}$ , um die verschiedenen Prozesse der direkten Elektronenionisation, Multiphotonenionisation und Tunnelionisation zeitaufgelöst vergleichen zu können.

Ein Vergleich der Fluenzen  $H_0 = 2 \cdot H_{\text{thr}}$  und  $H_0 = 1,2 \cdot H_{\text{thr}}$  mit unterschiedlichen Wellenlängen, wobei  $H_{\text{thr}}$  der wellenlängenabhängigen Zerstörschwelle entspricht (siehe Tabelle 2, S. 48), zeigt einen vergleichbaren Verlauf der relativen Reflektivität bei den verschiedenen Wellenlängen. Unterschiede in der Intensität der relativen Änderung  $\Delta R/R$  bei den Messreihen könnten darin begründet sein, das für jede Wellenlänge der Versuchsaufbau und die Strahlführung leicht variiert werden muss. Die Ergebnisse bei einer Pumpstrahlung im UV-Bereich (Abbildung 31 unten) zeigen bei beiden betrachteten Fluenz einen stärker ausgeprägten Bereich einer negativen Reflektivitätsänderung, was nicht nur einer Streuung der Probestrahlung entsprechen muss. Aufgrund der direkten Elektronenionisation bei Wellenlängen unterhalb der UV-Absorptionskante ist eine sehr geringe Zerstörschwelle nachweisbar (Tabelle 2, S. 48), wobei eine signifikante Absorption der Laserstrahlung unabhängig von der Fluenz realisierbar ist. Dadurch kann sich die Molekülstruktur während der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung auch unterhalb der Zerstörschwelle verändern, wodurch der Reflexionsgrad in diesem Bereich absinkt.

### 5.1.6 Schlussfolgerungen

Die bisherigen Untersuchungen im UV-VIS-Bereich konnten aus dem wellenlängenabhängigen Absorptions- und Ablationsverhalten auf unterschiedliche material- und laserspezifischen Abhängigkeiten schlussfolgern. Die Zerstörschwelle ist wellenlängenabhängig (Abbildung 23) und steigt mit geringerer Photonenenergie der Laserstrahlung bzw. größerer Wellenlänge an. Unterhalb der UV-Absorptionskante ( $E_{\text{ph}} > E_{\text{G}}$ ,  $\lambda_{\text{G}} = 375 \text{ nm}$ ), mit einer untersuchten Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}} = 260 \text{ nm}$ , kann die Laserstrahlung durch direkte Elektronenionisation absorbiert werden, wodurch die Materialzerstörschwelle sehr gering, mit  $H_{\text{thr}} = 0,3 \text{ J/cm}^2$ , ist. Oberhalb der materialspezifischen Bandlücke erfolgt Absorption nur durch nichtlineare Prozesse, wie der Multiphotonen- und Tunnelionisation. Bei der sehr geringen Pulsdauer  $\tau_{\text{H,pump}} \cong 40 \text{ fs}$  ist der Einfluss einer Lawinenionisation vernachlässigbar. Während bei Wellenlängen nahe der UV-Absorptionskante und geringen Fluenzen Multiphotonen-Prozesse dominieren, wird das Absorptionsverhalten mit steigender Wellenlänge und Fluenz der Laserstrahlung verstärkt durch Tunnelionisation dominiert. PMMA weist bei den untersuchten Wellenlängen eine Zerstörschwelle  $H_0 = H_{\text{thr}}$ , sowie einer grob geschätzten Ablationsschwelle  $H_{\text{abl}} > 1,7 \cdot H_{\text{thr}}$  auf (Abbildung 25). Die Zerstörschwelle ist durch einen

großen Anteil an wiedererstarteten Rückständen in der Wechselwirkungszone charakterisiert, während oberhalb der Ablationsschwelle Materialabtrag einsetzt. Eine genaue Definition der Ablationsschwelle ist aufgrund der erheblichen Ablagerungsrückstände nicht möglich, weswegen diese Angaben nur als grobe Schätzwerte zu verstehen sind.

Mittels Pump-Probe-Reflektometrie können verschiedene Prozessschritte der Ablation bei einer Fluenz  $H_0 \geq 2 \cdot H_{\text{thr}}$  für alle untersuchten Wellenlängen beobachtet werden. Im Zeitbereich  $0 \text{ fs} \leq t \leq 50 \text{ ps}$  nach der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung ist ein Elektronenplasma nachweisbar, erkennbar an einer positiven relativen Reflektivität  $\Delta R/R$ . Ergänzende Ellipsometrie-Auswertungen ergeben in einem vergleichbaren Bereich einen erhöhten Extinktionskoeffizienten des Materials sowie eine verringerte Brechzahl, aufgrund der Ausbildung des Elektronenplasmas. Die im weiteren zeitlichen Verlauf detektierbare negative Änderung von  $\Delta R/R$  innerhalb der Wechselwirkungszone ist ab der Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  und für alle untersuchten Wellenlängen gleichermaßen nachweisbar, was einer verstärkten Streuung der Probestrahlung entspricht, verursacht durch das Aufbrechen von Bindungen und der Zersetzung der Materialstruktur. Gleichzeitig nähert sich, bedingt durch die Verringerung der freien Ladungsträgerdichte, Extinktionskoeffizient und Brechzahl wieder dem Ursprungswert an. Die Detektion einer sich konzentrisch aus der Wechselwirkungszone bewegend Front, bei Fluenzen oberhalb der Ablationsschwelle und nach einem Zeitbereich von mehreren 100 ps, könnte einer Stoßfront ablatierten Materials entsprechen.

Die jeweiligen Absorptionsmechanismen sind zwar unterschiedlich, die beobachtete Materialablation scheint hingegen, für die untersuchte Laserstrahlung bei verschiedenen Wellenlängen, vergleichbar zu sein. Die Ausbildung eines Elektronenplasmas, das Aufbrechen von Molekülbindungen sowie die geringe wärmebeeinflusste Zone um die Ablationsstrukturen wäre charakteristisch für eine photochemische Ablation von Dielektrika [2].

## 5.2 Ablation von PMMA durch Laserstrahlung im mid-IR-Bereich

### 5.2.1 Ablationsverhalten in Abhängigkeit zur Pumpwellenlänge

Die im UV-VIS-Bereich untersuchte Materialablation ist grundsätzlich von der möglichen Erzeugung freier Elektronen, entweder durch direkte Elektronenionisation im absorbierenden UV-Bereich oder nichtlineare Prozesse, abhängig. Der mid-IR-Bereich unterscheidet sich insofern davon, dass durch eine spektroskopische Untersuchung von PMMA (Kapitel 4.4, Abbildung 18) die Existenz von wellenlängenabhängigen Absorptionsbanden nachweisbar ist. Absorption von Laserstrahlung kann durch molekulare Resonanzanregung mit der Wellenlänge  $\lambda = 3,4 \mu\text{m}$  erfolgen, wobei die absorbierten Photonen keine freien Ladungsträger anregen, sondern eine Anregung in Form von molekularen Schwingungszuständen induzieren. Der damit mögliche Ablationsprozess ist aufgrund dessen photothermisch und sollte sich von den bisherigen beobachteten Ablationsprozessen, hinsichtlich einer verstärkten wärmebeeinflussten Zone um den Ablationsbereich und der verringerten Ausbildung eines Elektronenplasmas, stark unterscheiden [5, 19]. Bei anderen Wellenlängen, z.B.  $\lambda = 3,0 \mu\text{m}$  und  $3,8 \mu\text{m}$ , ist wiederum eine vernachlässigbare Absorption detektierbar, wodurch hier nur nichtlineare Prozesse als Absorptionsmechanismen in Frage kommen.

Zur weiteren Untersuchung des Ablationsverhaltens von PMMA im mid-IR-Bereich werden daher zwei nicht-resonante Wellenlängen,  $\lambda_{\text{pump}} = 3,0 \mu\text{m}$  und  $3,8 \mu\text{m}$  mit geringen Absorptionskoeffizienten, sowie eine resonante Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}} = 3,4 \mu\text{m}$  mit hoher Absorption gewählt. Der Versuchsablauf entspricht dabei den bisherigen Experimenten des UV-VIS-Bereiches, wobei auf eine gesonderte Betrachtung einer festen Wellenlänge zu Beginn verzichtet wird. Als Fokussieroptik ist nur der aluminiumbeschichtete Parabolspiegel (Brennweite  $f = 12,7 \text{ mm}$ ) einsetzbar, da bei den verfügbaren Transmissionsoptiken, aufgrund der Polychromasie der verwendeten ultrakurz gepulsten Laserstrahlung (siehe hierzu Kapitel 5.2.2), unerwünschte Dispersionseffekte auftreten.

Tabelle 3: Pulsdauerverbreiterung nach Transmission durch einen Saphirkristall: Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}}$ , ursprüngliche Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}}$ , Gruppengeschwindigkeits-Dispersionskonstante  $GVD$ , Kristalldicke  $d$  und verbreiterte Pulsdauer  $\tau'_{\text{H,Pump}}$ .

$\lambda_{\text{pump}}$ in $\mu\text{m}$	$\tau_{\text{H,Pump}}$ in fs	$GVD$ in $\text{fs}^2/\text{mm}$	$d$ in mm	$\tau'_{\text{H,Pump}}$ in fs
3,0	60	-550	5	140
			100	2500
3,4	60	-867	5	200
			100	4000
3,8	60	-1314	5	300
			100	4500

Bei Strahlungstransmission durch Saphirkristalle (Durchgangslänge  $d = 5$  mm und 100 mm) kann aufgrund der material- und wellenlängenspezifischen Gruppengeschwindigkeits-Dispersionskonstante  $GVD$  für Saphir [63] die ursprünglichen Pulsdauer  $\tau_{H,Pump} \cong 60$  fs über den Effekt der Pulsdauerverbreiterung mit

$$\tau'_H = \frac{1}{\tau_H} \sqrt{\tau_H^4 + 16 \cdot \ln^2 2 \cdot (GVD(\lambda) \cdot d)^2} \quad (5.39)$$

vergrößert werden. Somit können, obwohl die Pulsdauer anlagenseitig nicht variabel ist, Messungen bei unterschiedlicher Pulsdauer durchgeführt werden (siehe hierzu Tabelle 3).

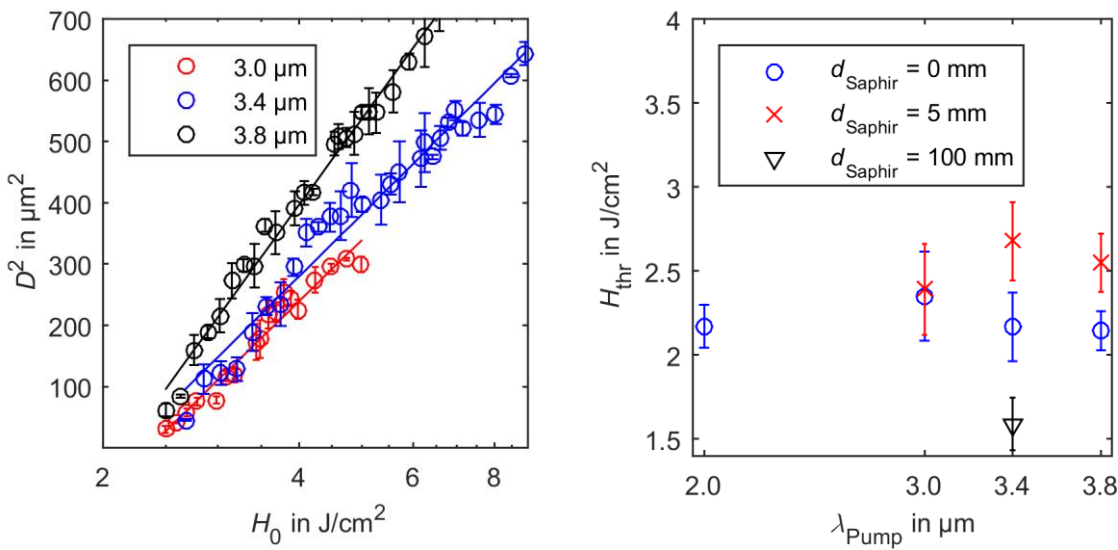


Abbildung 32: Quadrat des Durchmessers der erzeugten Strukturen in Abhängigkeit zur Fluenz  $H_0$  (links), bei PMMA-GS und Einzelpuls-Abtrag, der Pulsdauer  $\tau_{H,Pump} \cong 60$  fs, sowie unterschiedliche Wellenlänge  $\lambda_{Pump}$  im mid-IR-Bereich. Resultierende Zerstörschwellen  $H_{thr}$  (rechts), bei Transmission durch Saphir unterschiedlicher Dicke  $d_{Saphir}$  und Wellenlänge  $\lambda_{Pump}$ .

Auch im mid-IR-Bereich kann mit größerer Wellenlänge (Abbildung 32 links und Anhang B) ein größerer Strahlradius nachgewiesen werden (siehe hierzu Tabelle 4). Mithilfe der ermittelten Messdaten (Abbildung 32 links) kann die Zerstörschwelle ermittelt werden, welche für Einzelpulsabtrag bei der resonanten Wellenlänge  $\lambda_{Pump} = 3,4 \mu m$  und Pulsdauer  $\tau_{H,Pump} \cong 60$  fs einer Fluenz von  $H_{thr,3.4} = (2,16 \pm 0,20) J/cm^2$  entspricht. Die Zerstörschwelle der nichtresonanten Wellenlängen  $\lambda_{Pump} = 3,0 \mu m$  und  $3,8 \mu m$  mit  $H_{thr,3.0} = (2,35 \pm 0,27) J/cm^2$  und  $H_{thr,3.8} = (2,15 \pm 0,12) J/cm^2$  ist vergleichbar. Ein Zusammenhang der Zerstörschwelle zur verwendeten Wellenlänge der Pumplaserstrahlung ist nicht erkennbar, Abweichungen sind im Bereich der Fehlertoleranzen. Eine Referenzmessung, mit einer Wellenlänge  $\lambda_{Pump} = 2,0 \mu m$  und

$\tau_{H,Pump} = 60$  fs, weist mit  $H_{thr,2,0} = (2,17 \pm 0,13)$  J/cm<sup>2</sup> eine auch über größere spektrale Bereiche gleichbleibende Zerstörschwelle nach.

Eine Verbreiterung der Pulsdauer aufgrund der Transmission durch ein Saphirkristall ( $d = 5$  mm, resultierende Pulsdauer  $\tau_H$  siehe Tabelle 4) verursacht höhere Zerstörschwellen (Abbildung 32 rechts), jedoch ist ebenfalls keine erkennbare Abhängigkeit der Zerstörschwelle zur verwendeten Wellenlänge erkennbar. Erst bei einer verbreiterten Pulsdauer im Pikosekundenbereich ( $d = 100$  mm, resultierende Pulsdauer  $\tau_H$  siehe Tabelle 4) kann zwischen resonanter und nichtresonanter Wellenlänge unterschieden werden. Während bei den nichtresonanten Wellenlängen bis zu einer Fluenz von  $H_0 = 4$  J/cm<sup>2</sup> keine Materialmodifikation detektiert werden kann, wird für  $\lambda_{pump} = 3,4$   $\mu\text{m}$  und  $\tau_{H,Pump} \cong 4$  ps eine Zerstörschwelle von  $H_{thr,3.4} = (1,59 \pm 0,12)$  J/cm<sup>2</sup> ermittelt, welche deutlich unterhalb der bisher ermittelten Zerstörschwellen, mit einer Pulsdauer im Femtosekundenbereich, liegt. Hinsichtlich Strahlungsabsorption deutet diese Beobachtung auf einen anderen Absorptionsmechanismus neben einer reinen nichtlinearen Absorption hin.

Tabelle 4: Gegenüberstellung verschiedener Parameter der bisherigen mid-IR-Experimente: Wellenlänge  $\lambda_{pump}$ , Pulsdauer  $\tau_{H,Pump}$ , Zerstörschwelle  $H_{thr}$ , wirkender Strahlradius  $w_0$  und Keldysh-Parameter der Zerstörschwelle  $\gamma_{thr}$  für PMMA GS.

$\lambda_{pump}$ in $\mu\text{m}$	$\tau_{H,Pump}$ in fs	$H_{thr}$ in J/cm <sup>2</sup>	$w_0$ in $\mu\text{m}$	$\gamma_{thr}$
2,0	60	$2,17 \pm 0,13$	$13,54 \pm 0,13$	0,30
3,0	60	$2,34 \pm 0,26$	$15,00 \pm 0,26$	0,19
	140	$2,39 \pm 0,26$	$13,11 \pm 0,27$	0,35
	2500	nicht ermittelbar	-	-
3,4	60	$2,17 \pm 0,20$	$15,11 \pm 0,20$	0,18
	200	$2,68 \pm 0,23$	$15,13 \pm 0,23$	0,30
	4000	$1,59 \pm 0,16$	$12,02 \pm 0,16$	1,70
3,8	60	$2,15 \pm 0,12$	$17,82 \pm 0,12$	0,16
	300	$2,55 \pm 0,17$	$16,86 \pm 0,17$	0,27
	4500	nicht ermittelbar	-	-

Aufgrund der geringen Abhängigkeit der Zerstörschwelle von der Wellenlänge, bei einer Pulsdauer im Femtosekundenbereich, gibt die optische Auswertung der Ablationsstrukturen sowie das dadurch ermittelbare Aufwurf- und Abtragsvolumen weitere wichtige Hinweise auf potentiell unterschiedlichen Ablationsmechanismen.

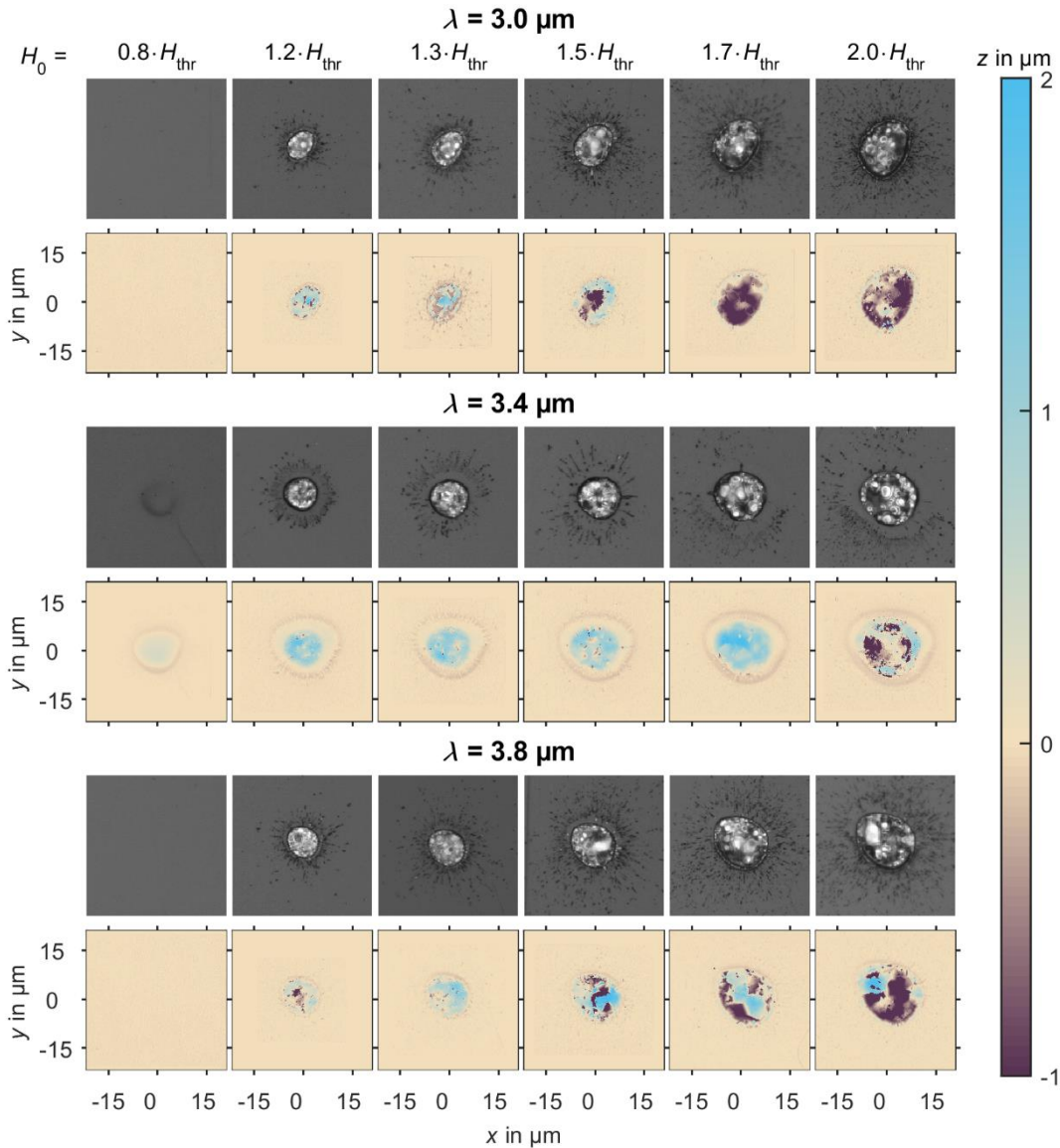


Abbildung 33: Topologie von Einzelpuls-Ablationsstrukturen bei PMMA-GS, der Pulsdauer  $\tau_{\text{H,pump}} \cong 60 \text{ fs}$ , unterschiedlichen Wellenlängen  $\lambda_{\text{pump}}$  im mid-IR-Bereich und verschiedenen normierten Fluenzen  $H_0$ , mit optischer und konfokaler Mikroskopie gemessen.

Die bei unterschiedlicher Fluenz  $H_0$  und verschiedenen Wellenlängen  $\lambda_{\text{pump}}$  erzeugten Ablationsstrukturen zeigen bei einer Pulsdauer von  $\tau_{\text{H,pump}} \cong 60 \text{ fs}$  vergleichbare Strukturen (Abbildung 33). Bei der resonanten Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}} = 3,4 \mu\text{m}$  ist auch unterhalb der Zerstörschwelle eine Oberflächenaufwölbung detektierbar, gleichzeitig findet im Vergleich zu nichtresonanten Wellenlängen erst bei deutlich höheren Fluenzen eine Materialablation statt. Gleichfalls ist bei der resonanten Wellenlänge ein modifizierter Bereich, erkennbar in der tiefaufgelösten Falschfarbendarstellung als schwache Ringstruktur (Abbildung 33 mittig), nachweisbar. Im Bereich dieser Ringstruktur ist eine Vertiefung von 50-100 nm gegenüber äußeren Materialbereichen detektierbar, während die innere Ablationsstruktur eine Aufwölbung, die gegenüber nichtresonanten Wellenlängen stärker ausgeprägt ist, aufweist.

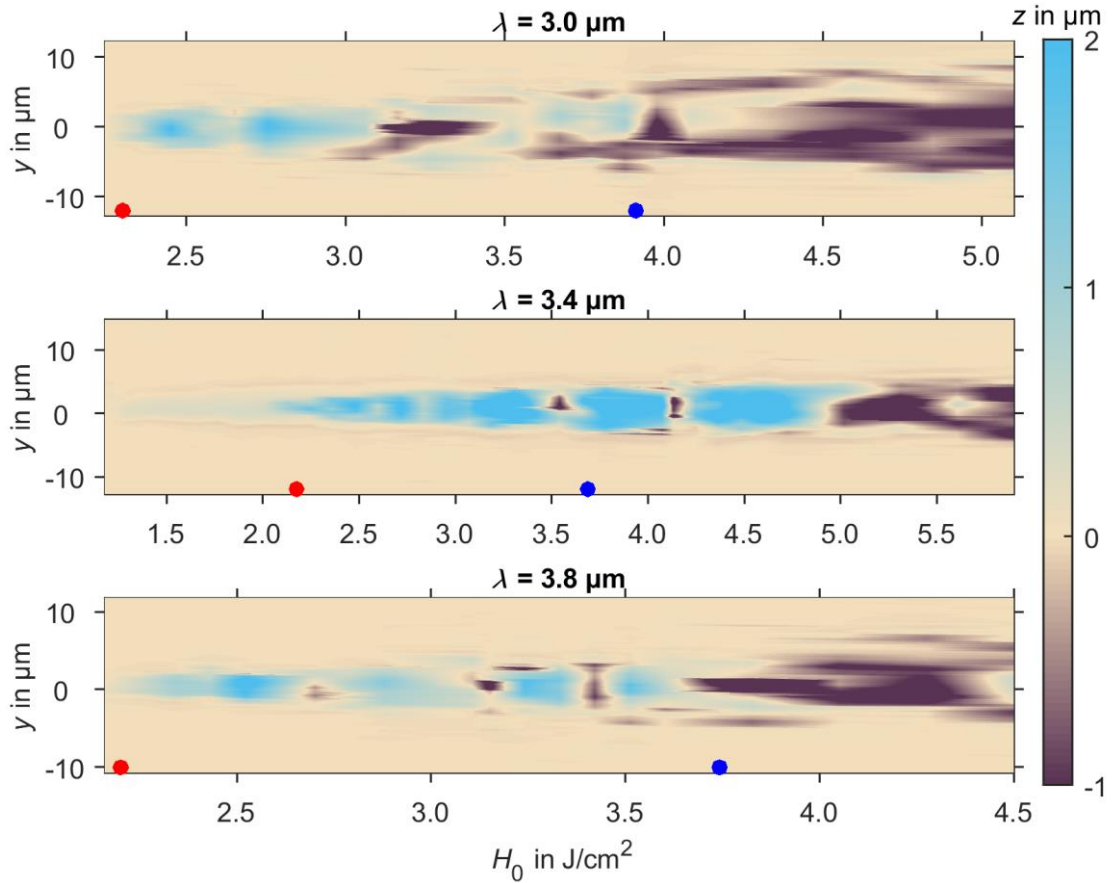


Abbildung 34: Fluenz aufgelöste Profiltiefe einer Einzelpuls-Ablationsstruktur bei PMMA-GS, der Pulsdauer  $\tau_{H,\text{Pump}} \cong 60 \text{ fs}$ , unterschiedlichen Wellenlängen  $\lambda_{\text{Pump}}$  im mid-IR-Bereich, mit Konfokal-Mikroskopie gemessen. Markiert ist dabei die wellenlängenabhängige Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  (rot) sowie  $1,7 \cdot H_{\text{thr}}$  (blau).

Ergänzend dazu ist über die Auswertung einer Konfokalmikroskopie-Messung ein höheres Abtragsvolumen mit steigender Fluenz erkennbar (Abbildung 34). Auch hier ist eine Ablationsschwelle, aufgrund des großen Anteils an Ablagerungen, nicht exakt bestimmbar, weswegen eine Ablationsschwelle mit  $H_{\text{abl}} > 1,7 \cdot H_{\text{thr}}$  für nichtresonante Wellenlängenbereiche nur als Näherungswert gilt. Deutlich erkennbar ist bei der resonanten Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 3,4 \mu\text{m}$ , das Materialabtrag erst bei wesentlich höheren Fluenzen realisierbar ist, gleichzeitig ist auch ein Materialaufwölbung bei Fluenzen unterhalb der Zerstörschwelle detektierbar. Aufgrund dieser Unterscheidung der resonanten Wellenlänge zu nichtresonanten Spektralbereichen wird eine Ablation mit der resonanten Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 3,4 \mu\text{m}$  nun gesondert betrachtet.

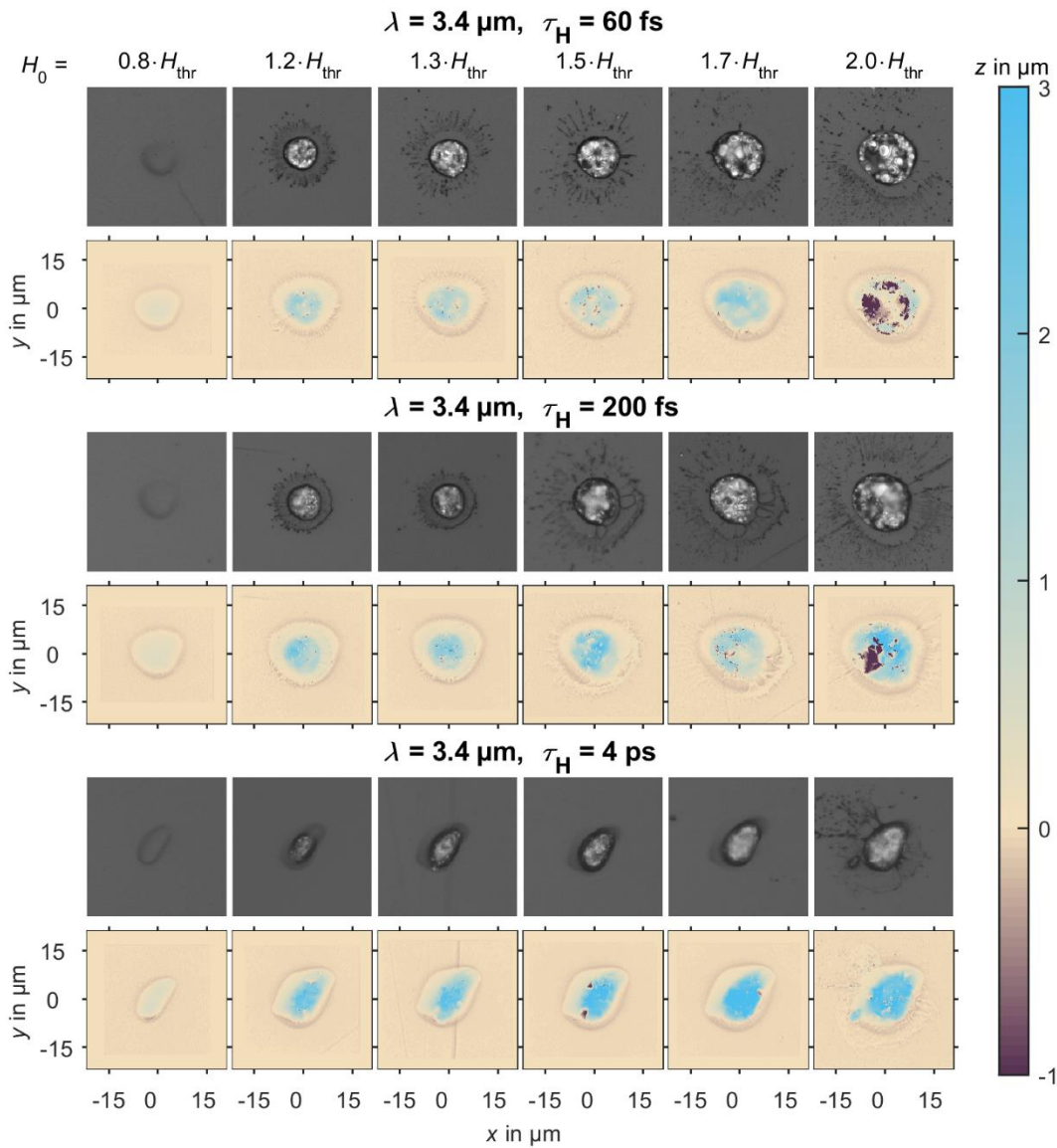


Abbildung 35: Topologie von Einzelpuls-Ablationsstrukturen bei PMMA-GS, der resonanten Wellenlängen  $\lambda_{\text{pump}} = 3,4 \mu\text{m}$ , unterschiedlicher Pulsdauer  $\tau_{H,\text{pump}}$  und Fluenzen  $H_0$ , mit optischer und konfokaler Mikroskopie gemessen.

Die Tendenz einer stärkeren Aufwölbung ist insbesondere bei größerer Pulsdauer erkennbar, woraus zwar eine deutliche Materialmodifikation, jedoch kein abgetragenes Materialvolumen detektiert werden kann (Abbildung 35). Das ausgeprägte Aufwölben des bestrahlten Materialbereiches auch unterhalb der Zerstörschwelle, ist bei keiner anderen untersuchten Wellenlänge detektierbar. Wie schon in Kapitel 4.4 erwähnt, ist PMMA ein thermoplastischer Kunststoff, welcher unter Hitzeeinwirkung verformbar ist. Während die Energiedeposition durch Elektronenionisation im Allgemeinen ein nichtthermischer Vorgang ist, findet bei der Anregung im mid-IR-Bereich und einer großen Pulsdauer eine Übertragung der absorbierten Photonenenergie in den Festkörper durch Gitterschwingungen statt, woraufhin das Material lokal erwärmt wird [5, 19]. In



Abhängigkeit zur Fluenz kann nun eine photothermische Ablation über das Prinzip des Erhitzen-Schmelzen-Verdampfens erfolgen (Kapitel 3.1.5).

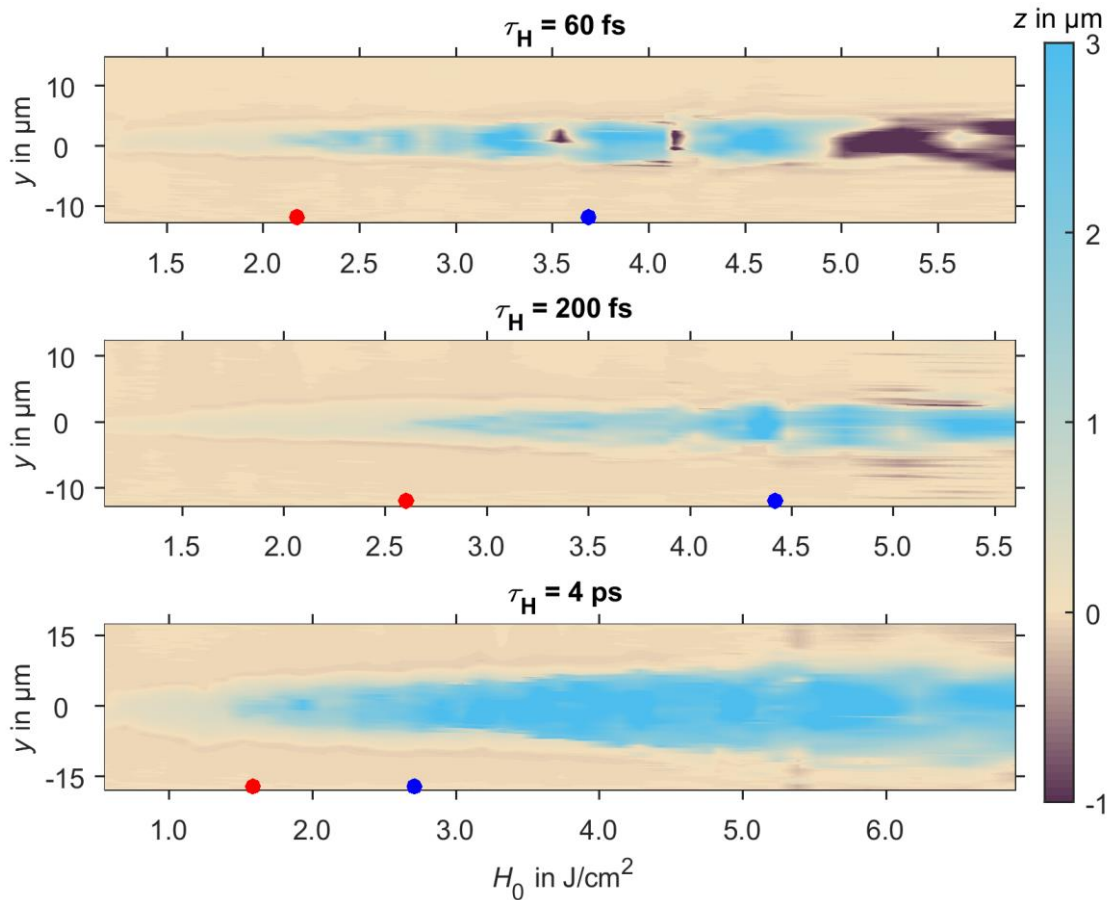


Abbildung 36: Fluenz aufgelöste Profiltiefe einer Einzelpuls-Ablationsstruktur bei PMMA-GS, der resonanten Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}} = 3,4 \mu\text{m}$  und unterschiedlicher Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}}$ , mit Konfokal-Mikroskopie gemessen. Markiert ist dabei die wellenlängenabhängige Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  (rot) sowie  $1,7 \cdot H_{\text{thr}}$  (blau).

Bei der resonanten Wellenlänge ist unterhalb der Zerstörschwelle die Materialaufwölbung ohne Oberflächenzerstörung unabhängig von der Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}}$  detektierbar. Dies ist auf einen lokal begrenzten Heizprozess zurückzuführen, woraufhin im Wechselwirkungsbereich eine verringerte Dichte vorliegt. Da der Gegendruck in der umliegenden Materialzone hoch ist und nur an der Materialoberfläche gering, verschiebt sich das Materialvolumen in Richtung Materialoberfläche, woraufhin das Material nach Unterschreiten des Schmelzpunktes erstarrt. Die Aufwölbung bildet sich während der Abkühlphase nicht wieder zurück, weswegen eine chemische Umwandlung während der Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung, beispielsweise durch Depolymerisation [51, 64], in Verbindung mit einer Dichteänderung des Materials wahrscheinlich ist. Letzteres wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Oberhalb der Zerstörschwelle ist die eingebrachte Energiedichte groß genug, um lokal die Molekülstruktur zu zersetzen, was als Ablationsstruktur detektiert wird und vergleichbar mit den Ergebnissen anderer spektraler Bereiche ist. Auch hier sind viele Ablagerungen

detektierbar, die das Erkennen einer Ablationsschwelle erschweren. Während mit einer Pulsdauer  $\tau_{H,\text{Pump}} \cong 60$  fs und höheren Fluenzen auch Materialabtrag detektiert werden kann, ist dies insbesondere mit einer Pulsdauer im Pikosekundenbereich, im untersuchten Fluenzbereich  $H_{\text{thr}} \leq H_0 \leq 3 \cdot H_{\text{thr}}$  nicht möglich.

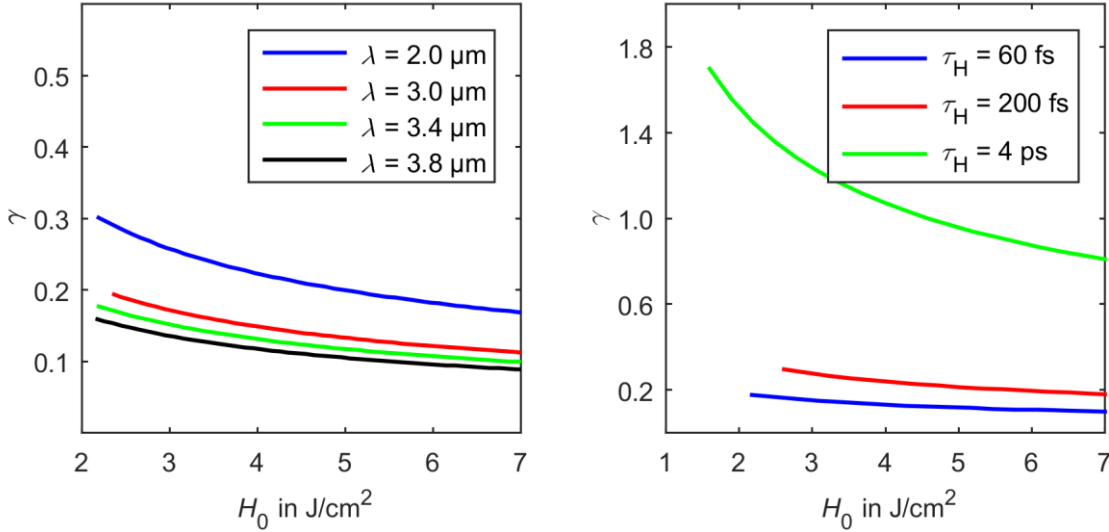


Abbildung 37: Berechneter Keldysh-Parameter in Abhängigkeit zur Fluenz  $H_0$ , für unterschiedliche Wellenlängen  $\lambda_{\text{pump}}$  im mid-IR-Bereich, einer Pulsdauer  $\tau_{H,\text{Pump}} = 60$  fs und PMMA (links). Für die Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}} = 3,4 \mu\text{m}$ , unterschiedlicher Pulsdauer  $\tau_{H,\text{Pump}}$  und PMMA (rechts).

Durch die Ermittlung des Keldysh-Parameters lassen sich die für den mid-IR-Bereich dominanten nichtlinearen Prozesse nachweisen. Bereits bei Fluenzen nahe der Zerstörschwelle, insbesondere jedoch bei höheren Fluenzen, ist die Tunnelionisation, bei einer Pulsdauer im Femtosekundenbereich, der dominierende Absorptionsmechanismus (Abbildung 37 links), wobei mit größerer Pulsdauer auch Lawinenionisation zur freien Ladungsträgererzeugung beitragen kann [32]. Für eine Pulsdauer  $\tau_{H,\text{Pump}} = 4$  ps kann über den Keldysh-Parameter hingegen ein dominierender Multiphotonen-Prozess ermittelt werden. Allerdings wäre hierfür, mit einer Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}} = 3,4 \mu\text{m}$ , eine quasi-gleichzeitige Absorption von 10 Photonen notwendig. Die Ionisationswahrscheinlichkeit einer 10-Photonenabsorption ist jedoch bei der ermittelten Zerstörschwelle sehr gering [16, 17].

Eine Wichtung nichtlinearer Prozesse durch den Keldysh-Parameters setzt voraus, dass eine Absorption durch nichtlineare Prozesse auch tatsächlich stattfindet. Ob mögliche nichtlineare Absorption in Betracht gezogen werden muss, lässt sich näherungsweise über die erreichbare Spitzenintensität  $I_0$  der Laserstrahlung durch

$$I_0 = \frac{2 \cdot H_0}{\tau_H} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}}, \quad (5.40]$$

mit Kenntnis der Pulsdauer  $\tau_H$  und der Fluenz  $H_0 = H_{thr}$ , abschätzen. Bei den bisherigen Untersuchungen für nichtlineare Prozesse war eine Spitzenintensität im Bereich von  $10 \leq I_0 \leq 40 \text{ TW/cm}^2$  notwendig. Für die nun ermittelte Zerstörschwelle  $H_{thr} = 1,59 \text{ J/cm}^2$  und einer Pulsdauer  $\tau_{H,pump} = 4 \text{ ps}$  kann eine Spitzenintensität von  $I_0 = 0,37 \text{ TW/cm}^2$  berechnet werden, welche um zwei Größenordnungen geringer ist. Die Wahrscheinlichkeit einer nichtlinearen Absorption, insbesondere einer Tunnelionisation, ist als dominierender Mechanismus sehr gering. Zu größeren Pulsdauern hin wird daher der Effekt einer molekularen Resonanzanregung angenommen.

Die bisherige Betrachtung der Materialablation durch ultrakurz gepulste Laserstrahlung kann eine spektrale Abhängigkeit der Zerstörschwelle im mid-IR-Bereich nur für eine Pulsdauer im Pikosekundenbereich nachweisen (Tabelle 4). Der durch molekulare Resonanzanregung absorbierte und in das Material diffundierte energetische Anteil bewirkt jedoch keine Materialablation, wodurch der durch molekulare Resonanzanregung absorbierte effektive Anteil einer polychromatischen Laserstrahlung näher betrachtet werden muss, was nun erfolgen soll.

### 5.2.2 Relative Absorption von mid-IR-Strahlung

Für die spektrale Bandbreite  $\Delta\nu$  und der Pulsdauer  $\tau_H$  gilt der ideale Zusammenhang des Zeit-Bandbreite-Produkts ( $\Delta\nu \cdot \tau_H \geq \text{const} = 0,6$ ), wodurch sich bei bekannter Pulsdauer  $\tau_{H,1}$  und  $\tau_{H,2}$  sowie Bandbreite  $\Delta\lambda_1$  einer Zentralwellenlänge  $\lambda_1$  mit

$$\Delta\lambda_2 = \Delta\lambda_1 \cdot \frac{\tau_{H,1} \cdot \lambda_2^2}{\tau_{H,2} \cdot \lambda_1^2} \quad (5.41]$$

die Bandbreite  $\Delta\lambda_2$  beliebiger anderer Zentralwellenlängen  $\lambda_2$  berechnen lässt [65]. Durch spektroskopische Untersuchungen wurde für PMMA bereits ein charakteristisches Absorptionsmaximum im mid-IR-Bereich, bei der Wellenlänge  $\lambda_2 = 3,4 \text{ }\mu\text{m}$ , detektiert. Ausgehend von den Herstellerangaben des *Astrella*-Lasers ( $\Delta\lambda_1 = 40 \text{ nm}$ ,  $\lambda_1 = 800 \text{ nm}$ ,  $\tau_{H,1} = 32 \text{ fs}$  und  $\tau_{H,2} = 60 \text{ fs}$ ) kann für diese Zentralwellenlänge eine Bandbreite  $\Delta\lambda_2 \cong 0,38 \text{ }\mu\text{m}$  ermittelt werden. Vergleichend dazu sind mit gepulster Laserstrahlung

im Nanosekundenbereich und einer Wellenlänge im mid-IR-Bereich wesentlich schmalbandigere Spektren erreichbar.

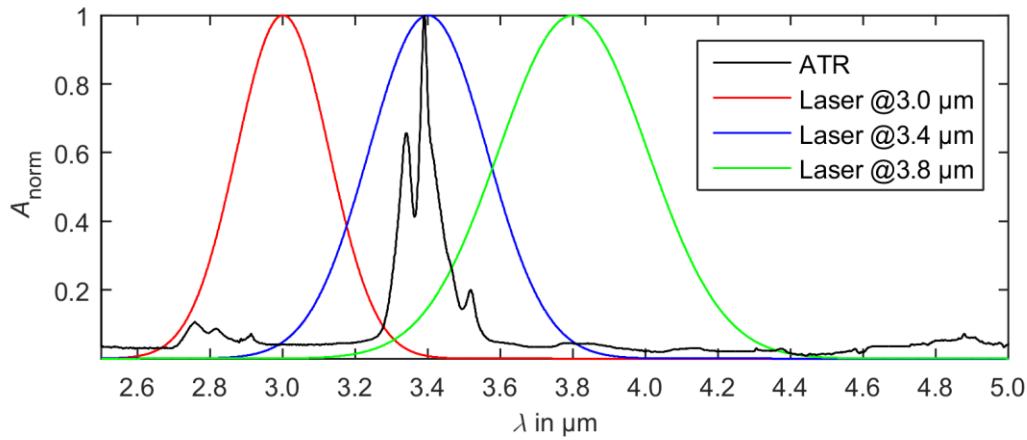


Abbildung 38: Normierte Absorption  $A_{\text{norm}}$  (schwarz) für PMMA, gemessen mittels ATR-Spektroskopie, verglichen mit der gaußförmigen Intensitätsverteilung eines Laserpulses (farbig) bei verschiedenen Zentralwellenlängen  $\lambda$  und der Bandbreite  $\Delta\lambda$ .

Nach Abbildung 38 werden viele spektrale Strahlungsanteile nicht absorbiert, wodurch Strahlungsanteile mit Wellenlängen außerhalb des Absorptionsmaximums sehr tief in das Material eindringen können oder sogar durch Materialien mit geringer Substratdicke transmittieren. Durch Faltung des aus dem Zusammenhang des Zeit-Bandbreite-Produktes theoretisch ermittelten Spektrums der Laserstrahlung  $f_{\text{Laser}}$  sowie des spektroskopisch ermittelten Spektrums der Absorptionsbandverteilung  $f_{\text{ATR}}$ , in Abhängigkeit zur Wellenlänge  $\lambda$ , lässt sich mit

$$A_{\text{rel}} = \frac{\int (f_{\text{Laser}}(\lambda) \cdot f_{\text{ATR}}(\lambda)) d\lambda}{\int f_{\text{Laser}}(\lambda) d\lambda} \quad (5.42)$$

die effektive Absorption  $A_{\text{rel}}$  von Laserstrahlung der resonanten Wellenlänge  $\lambda = 3,4 \mu\text{m}$  mit  $A_{\text{rel},3.4} \cong 24 \%$  ermitteln. Der durch molekulare Resonanzanregung eingebrachte energetische Anteil ist bei einer Pulsdauer im Femtosekundenbereich gering, wodurch in diesem Bereich nichtlineare Absorptionsmechanismen dominieren. Bei einer Pulsdauer im Pikosekundenbereich ist der energetische Anteil aufgrund der Polychromasie ultrakurz gepulster Laserstrahlung nicht ausreichend groß, um eine Materialablation zu realisieren.

### 5.2.3 Reflektometrie bei unterschiedlicher Pumpwellenlänge

Zur Verifizierung der bisherigen Ergebnisse soll der Ablationsprozess von PMMA, durch ultrakurz gepulster Laserstrahlung im mid-IR-Bereich, analog zu der

Versuchsdurchführung im UV-VIS-Bereich ebenfalls reflektometrisch untersucht werden. Der Versuchsaufbau ist hierbei identisch zu dem bereits vorgestellten Aufbau im VIS-Bereich, dabei erfolgt eine zeitlich aufgelöste Darstellung der mit der Laserstrahlung wechselwirkenden Materialoberfläche, mit einer minimalen Zeitauflösung von  $\Delta t = \tau_{H,Probe} = 60$  fs und einem gesamten Messbereich von  $\Delta t_{Ges} = 2$  ns. Die betrachteten Pump-Wellenlängen entsprechen der bereits im vorherigen Kapitel verwendeten resonanten Wellenlänge  $\lambda_{pump} = 3,4 \mu\text{m}$  sowie zwei nichtresonanten Wellenlängen  $\lambda_{pump} = 3,0 \mu\text{m}$  und  $3,8 \mu\text{m}$ , bei jeweils identischer Probe-Laserstrahlung der Wellenlänge  $\lambda_{probe} = 800$  nm.

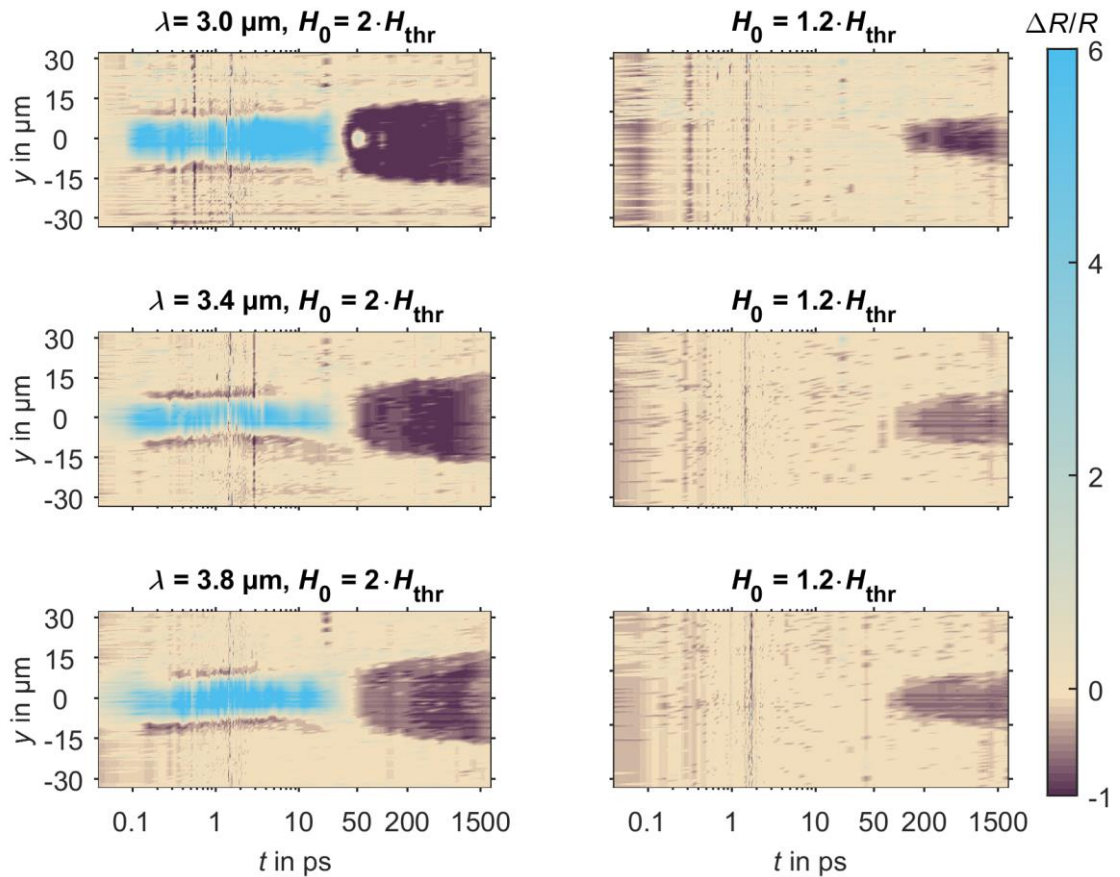


Abbildung 39: Zeitaufgelöste relative Reflektivität  $\Delta R/R$  bei PMMA-GS, in Abhängigkeit zur Verzögerungszeit  $t$  zwischen Probe- und Pumpstrahlung, verschiedenen Wellenlängen  $\lambda_{pump}$  im mid-IR-Bereich,  $\lambda_{probe} = 800$  nm sowie der Pulsdauer  $\tau_{H,Pump} \cong 60$  fs,  $\tau_{H,Probe} \cong 60$  fs.

Die Ergebnisse der Pump-Probe-Reflektometrie, bei Anregung mit Laserstrahlung verschiedene Wellenlängen im mid-IR-Bereich sowie einer Pulsdauer von  $\tau_{H,Pump} = 60$  fs, unterscheiden sich nach Abbildung 39 unwesentlich voneinander, was die im vorherigen Kapitel erarbeitete Schlussfolgerung eines vergleichbaren nichtlinearen Absorptionsmechanismus bestätigt. Die durch Mikroskopie detektierte wärmebeeinflusste Zone bei der resonanten Wellenlänge  $\lambda_{pump} = 3,4 \mu\text{m}$ , welche auf molekularen Resonanzanregung als Absorptionsmechanismus hindeutet, kann anhand

dieser Darstellung nicht erkannt werden. Geringe Unterschiede in der Intensität zwischen den Messreihen, insbesondere der negativen Änderung der relativen Reflektivität  $\Delta R/R$ , lassen sich mit einer leicht veränderten Ausleuchtung der Probe durch die Probe-Laserstrahlung, sowie einem geringen Signal-Rausch-Verhältnis der Messungen im mid-IR-Bereich, erklären. Bei der Messung mit der Wellenlänge  $\lambda = 3,0 \mu\text{m}$  und der Fluenz  $H_0 = 2 \cdot H_{\text{thr}}$  sind die ersten 3 Messwerte aufgrund eines Messfehlers ungültig, weswegen zu Beginn keine Änderung der relativen Reflektivität erfolgt. Gleichfalls entspricht der Verlauf der relativen Reflektivitätsänderung und die dabei beobachteten Zeitintervalle dem bereits im UV-VIS-Bereich beobachteten Verlauf (Abbildung 31). Demnach kann auch hier ein Absorptionsmechanismus durch Elektronenionisation über nichtlineare Prozesse nachgewiesen werden. Zwar unterscheidet sich die Art des dominanten Absorptionsmechanismus, nämlich einer Tunnelionisation im mid-IR-Bereich gegenüber verstärkter Multiphotonenionisation im VIS-Bereich, dies beeinflusst jedoch nicht den daraus resultierenden Ablationsmechanismus.

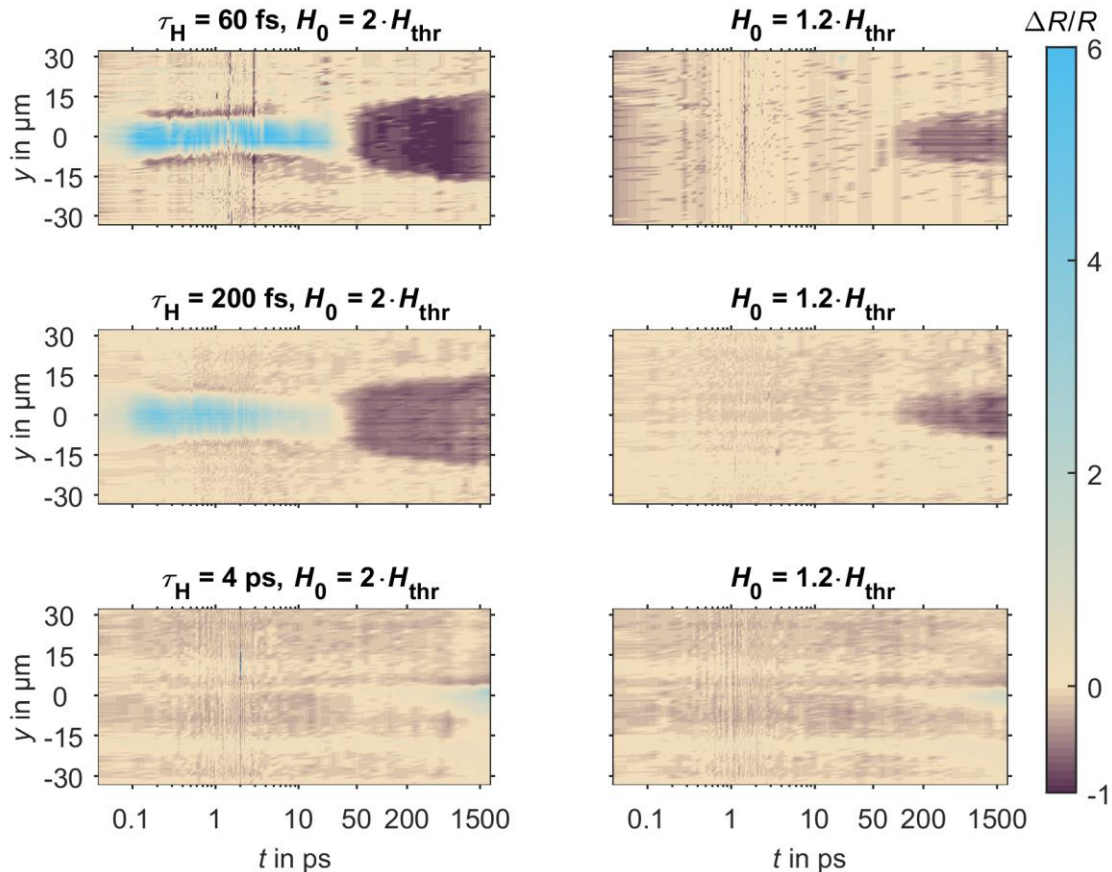


Abbildung 40: Zeitaufgelöste relative Reflektivität  $\Delta R/R$  bei PMMA-GS, in Abhängigkeit zur Verzögerungszeit  $t$  zwischen Probe- und Pumpstrahlung, der Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}} = 3,4 \mu\text{m}$ ,  $\lambda_{\text{probe}} = 800 \text{ nm}$ , verschiedener Pulsdauer  $\tau_{\text{H,pump}}$  sowie  $\tau_{\text{H,probe}} \cong 60 \text{ fs}$ .

Deutliche Unterschiede sind bei den bisherigen Untersuchungen einer Materialablation, nahe der resonanten Wellenlänge und in Abhängigkeit zur Pulsdauer, erkennbar, weswegen ein Vergleich zeitaufgelöster Reflektometriemessungen auch in Abhängigkeit zur Pulsdauer erfolgen soll. Die Gegenüberstellung nach Abbildung 40, mit einer Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 3,4 \mu\text{m}$  und unterschiedlicher Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}}$ , zeigen einen vergleichbaren Verlauf der relativen Reflektivitätsänderung bei einer Pulsdauer im Femtosekundenbereich (Abbildung 40 oben und mitte) auch gegenüber den UV-VIS-Ergebnissen (Abbildung 31), wobei die positive Änderung der relativen Reflektivität  $\Delta R/R$  mit  $\tau_{\text{H,Pump}} = 200 \text{ fs}$  weniger stark ausgeprägt ist. Ein deutlicher Unterschied ist bei der Messung mit einer Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} = 4 \text{ ps}$  erkennbar, wonach keine positive Reflektivität und damit kein Elektronenplasma detektierbar ist. Erst gegen Ende des messbaren Zeitintervalls ist bei beiden betrachteten Fluenzen eine geringe positive Änderung der relativen Reflektivität erkennbar, wofür bisher aber noch keine Erklärung gefunden werden konnte.

#### 5.2.4 Schlussfolgerungen

Die analog zur UV-VIS-Untersuchung durchgeführten Experimente im mid-IR-Bereich konnten mit der eingesetzten ultrakurz gepulsten Laserstrahlung, bei einer Pulsdauer im Femtosekundenbereich, kein verändertes Ablationsverhalten von PMMA nachweisen. Der dominierende Absorptionsmechanismus entspricht im mid-IR-Bereich einer Tunnelionisation, wobei mit größerer Pulsdauer auch Lawinenionisation den Absorptionsprozess beeinflusst. Die ermittelte mid-IR-Zerstörschwelle mit  $H_{\text{thr,midIR}} \geq 2 \text{ J/cm}^2$  bei nichtlinearer Absorption ist größer als die VIS-Zerstörschwelle mit  $H_{\text{thr,VIS}} < 1,3 \text{ J/cm}^2$  und steigt mit größerer Pulsdauer weiter an, was auf eine direkte Abhängigkeit der Tunnelionisation zur Strahlungsintensität schließen lässt.

Abweichend davon weisen Ablationsstrukturen mit der resonanten Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 3,4 \mu\text{m}$  einen deutlich erhöhten modifizierten Bereich um die eigentliche Ablationsstruktur, sowie eine verstärkte Materialaufwölbung auch unterhalb der Zerstörschwelle, auf. Bei Einzelpulsabtrag mit Laserpulsen im Pikosekundenbereich ist für die resonante Wellenlänge  $3,4 \mu\text{m}$  eine molekulare Resonanzanregung nachweisbar, da hier die Spitzenintensität für nichtlineare Prozesse zu gering ist. Im Gegensatz dazu kann bei benachbarten nichtresonanten Wellenlängen keine Zerstörschwelle ermittelt werden. Allerdings ist durch resonante Molekülanregung im untersuchten Fluenzbereich nur eine Materialmodifikation in Form einer Aufwölbung und einer optisch veränderten oder zerstörten Oberflächenstruktur, jedoch kein Materialabtrag realisierbar, da nur ein Teil der polychromatischen Laserstrahlung resonant absorbiert wird.

Die Reflektometriemessungen im mid-IR-Bereich zeigen bei einer Pulsdauer im Femtosekundenbereich mit den Ergebnissen aus dem UV-VIS-Bereich vergleichbare Daten, wodurch aus der Änderung der relativen Reflektivität die Entstehung eines Elektronenplasmas und eine Veränderung der Materialstruktur interpretierbar ist. Die bei der resonanten Wellenlänge detektierte Materialaufwölbung unterhalb der Zerstörschwelle kann im messtechnisch möglichen Zeitbereich von  $\Delta t = 2 \text{ ns}$  nach Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung nicht nachgewiesen werden, weshalb diese Veränderung zu einem späteren Zeitpunkt stattfinden muss.

Obwohl der Anteil einer molekularen Resonanzanregung nachweisbar ist, ist der absorbierte energetische Anteil zu gering, um einen Materialabtrag zu realisieren, weswegen noch höhere Fluenzen oder eine bessere Abstimmung der verwendeten Laserstrahlung auf die molekulare Resonanzanregung notwendig wäre.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Untersuchung einer Laserstrahlung-Materie-Wechselwirkung von PMMA mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung unterschiedlicher Wellenlängen konnte erfolgreich realisiert werden. Dazu wurde eine Bearbeitungsstation mit für mid-IR-Laserstrahlung optimierten strahlführenden Elementen entworfen und vorbereitend in einer gasdicht verschließbaren GloveBox in Betrieb genommen. Analog dazu wurde eine für ein breites Wellenlängenspektrum nutzbare Strahlführung in einen bestehenden Pump-Probe-Aufbau integriert und dadurch auf spektral aufgelöste Diagnostik, im Bereich UV bis mid-IR, erweitert.

Tabelle 5: Zusammenfassende Gegenüberstellung der wichtigsten Einflussfaktoren und daraus resultierenden Mechanismen: Wellenlänge  $\lambda$ , Pulsdauer  $\tau_H$ , Zerstörschwelle  $H_{thr}$  und dominierender Absorptionsmechanismus für PMMA-GS.

$\lambda$ in $\mu\text{m}$	$\tau_H$ in fs	$H_{thr}$ in $\text{J}/\text{cm}^2$	Dominierender Absorptionsmechanismus
260	40	$0,29 \pm 0,01$	Direkte Elektronenionisation
475	40	$0,73 \pm 0,02$	Multiphotonenionisation, anteilig Tunnelionisation
700	40	$1,24 \pm 0,03$	Multiphotonenionisation und Tunnelionisation
800	40	$1,21 \pm 0,05$	Multiphotonenionisation und Tunnelionisation
2,0	60	$2,17 \pm 0,13$	Tunnelionisation
3,0	60	$2,34 \pm 0,26$	Tunnelionisation und anteilig Lawinenionisation
	140	$2,39 \pm 0,26$	
3,4	60	$2,17 \pm 0,20$	Tunnelionisation und anteilig Lawinenionisation sowie molekulare Resonanzanregung
	200	$2,68 \pm 0,23$	
	4000	$1,59 \pm 0,16$	molekulare Resonanzanregung
3,8	60	$2,15 \pm 0,12$	Tunnelionisation und anteilig Lawinenionisation
	300	$2,55 \pm 0,17$	

Über allgemeine Untersuchungen zum Ablationsverhalten konnten verschiedene Zusammenhänge zur verwendeten Wellenlänge erarbeitet, und resultierend aus dem berechneten Keldysh-Parameter sowie der Zerstörschwelle auf die beteiligten Absorptionsmechanismen rückgeschlossen werden. Eine zusammenfassende Übersicht dieser Ergebnisse ist in Tabelle 5 dargestellt, wonach unterhalb der UV-Absorptionskante ( $\lambda_G = 375 \text{ nm}$ ) das Material absorbierend für die Laserstrahlung wirkt, während für größere Wellenlängen im Allgemeinen nur nichtlineare Prozesse für eine Strahlungsabsorption verantwortlich gemacht werden können. Für die resonante Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 3,4 \mu\text{m}$  und einer Pulsdauer  $\tau_{H,\text{Pump}}$  im Pikosekundenbereich konnte

erfolgreich molekulare Resonanzanregung als dominierender Absorptionsmechanismus nachgewiesen werden.

Neben Untersuchungen zum allgemeinen Ablationsverhalten, mit einem spektralen Bereich von UV bis mid-IR der Pump-Laserstrahlung, konnte durch Pump-Probe-Diagnostik eine zeit- und orts aufgelöste Darstellung der wechselwirkenden Materialoberfläche vor und während des Ablationsprozess realisiert werden, mit einem maximal beobachtbaren Zeitbereich  $\Delta t_{\text{Ges}} = 2 \text{ ns}$  und einer minimalen Zeitauflösung  $\Delta t = \tau_{\text{H,Probe}}$ . Deutlich nachweisbar ist bei der Elektronenionisation die Entstehung eines Elektronenplasmas, erkennbar an einer steigenden relativen Reflektivität. Nach einem Zeitbereich von einigen Pikosekunden kann eine verringerte relative Reflektivität aufgrund der verstärkten Probestrahlstreuung nachgewiesen werden, was mit einer möglichen Schwächung der Materialstruktur durch Bindungsbruch und Zersetzung in Zusammenhang gebracht werden kann. Ellipsometrisch konnte der Zusammenhang des Elektronenplasmas mit dem Verlauf des materialspezifischen Extinktionskoeffizienten sowie der Brechzahl der Materialoberfläche untersucht werden. Sowohl im UV-VIS als auch mid-IR-Bereich sind diese Vorgänge gleichermaßen beobachtbar, wodurch von einem vergleichbaren Ablationsmechanismus ausgegangen werden kann. Bei der resonanten Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 3,4 \mu\text{m}$  sowie einer Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}}$  im Pikosekundenbereich kann reflektometrisch nachgewiesen werden, dass kein Elektronenplasma entsteht und die Absorption der Laserstrahlung photothermisch stattfinden muss.

Die mikroskopisch untersuchten Ablationsstrukturen der nichtresonanten Wellenlängen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer geometrischen Abmessungen, sind jedoch hinsichtlich der beobachteten Schmelzdynamik vergleichbar. Ablationsstrukturen bei Fluenzen nahe der Zerstörschwelle  $H_{\text{thr}}$  sind durch einen großen Anteil an wiedererstarteten Rückständen in der Wechselwirkungszone charakterisiert, während bei Fluenzen oberhalb einer geschätzten Ablationsschwelle mit  $H_{\text{abl}} > 1,7 \cdot H_{\text{thr}}$  ein Materialabtrag einsetzt.

Der Nachweis einer Resonant-Infraroten Ablation durch molekulare Resonanzanregung konnte mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung nicht realisiert werden. Bei einer Pulsdauer im Femtosekundenbereich dominieren die verschiedenen nichtlinearen Effekte den Abtragsprozess, wodurch insbesondere im mid-IR-Bereich eine Zerstörschwelle unabhängig von der Wellenlänge nachgewiesen werden kann. Bei einer Pulsdauer im Pikosekundenbereich ist zwar eine molekulare Resonanzanregung nachweisbar, da hierbei die Strahlungsintensitäten zu gering für eine nichtlineare Absorption sind, jedoch kann mit dem durch den Versuchsaufbau realisierbaren

Fluenzbereich das Material nur an der Oberfläche modifiziert, nicht jedoch abgetragen werden. Ein begrenzender Faktor ist die spektrale Bandbreite ultrakurz gepulster Laserstrahlung, wodurch bei der untersuchten resonanten Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}} = 3,4 \mu\text{m}$  maximal  $A_{\text{rel},3,4} \cong 24 \%$  des ursprünglichen Leistungsanteils resonant absorbiert werden kann.

Aufgrund dieser Erkenntnisse kann zusammenfassend festgehalten werden, dass mit der verwendeten ultrakurz gepulsten Laserstrahlung und dem aktuellen Aufbau zwar keine Resonant-Infrarote Ablation erfolgreich umsetzbar war, jedoch ein resonantes Modifizieren von PMMA gezeigt werden konnte. Eine schmalbandigere Laserstrahlung ist mit dem aktuellen Aufbau nur durch entsprechende spektrale Bandpassfilter möglich, wobei gleichzeitig die Spitzenintensität zur Vermeidung nichtlinearer Effekte verringert werden muss. In diesem Fall sind Leistungsverluste zu erwarten, wodurch die Realisierbarkeit eines RIA-Prozesses weiter eingeschränkt wird.

Perspektivisch von Interesse ist, den Puls der Pump-Laserstrahlung durch Pulsformung, u.a. durch Variation der Pulsdauer, oder der Bildung eines Pulsbursts, dahingehend zu verändern, dass der Einfluss nichtlinearer Prozesse minimiert und die spektrale Bandbreite verringert wird. Zur besseren Verifizierbarkeit der erarbeiteten Ergebnisse ist für Folgeuntersuchungen eine ellipsometrische Auswertung aller in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nützlich. Von Interesse wären auch weitere Untersuchungen im resonanten Bereich, bei einem größeren einstellbaren Bereich der Pulsdauer, wodurch die Absorption durch molekulare Resonanzanregung von den nichtlinearen Prozessen besser unterschieden werden kann. In dieser Arbeit ist außerdem nicht auf den Effekt der Inkubation eingegangen worden, wonach der Materialabtrag durch eine Pulsfolge verringerte Schwellfluenzen zur Folge hat und in der Mikrostrukturierung von Bedeutung ist. Gleichzeitig könnte, unter Verwendung von Schutzgas während der Materialbearbeitung, eine bessere Definition der Ablationsschwelle erfolgen.



## Literaturverzeichnis

1. Krebs, F.C.; Tromholt, T.; Jørgensen, M. Upscaling of polymer solar cell fabrication using full roll-to-roll processing. *Nanoscale* **2010**, *2*, 873–886.
2. Schäfer, M.A. Laserstrukturierung transparenter, elektrisch leitfähiger Schichten für die organische Elektronik. Dissertation; RWTH Aachen, 2013.
3. Heliatek GmbH. Heliatek erreicht neuen Organischen Photovoltaik Weltrekord mit einer Effizienz von 13,2%.  
<http://www.heliatek.com/de/presse/pressemitteilungen/details/heliatek-erreicht-neuen-organischen-photovoltaik-weltrekord-mit-einer-effizienz-von-132>  
(accessed on 25 January 2017).
4. Faber, C.; Duchemin, I.; Deutsch, T.; Attacalite, C.; Olevano, V.; Blase, X. Electron–phonon coupling and charge-transfer excitations in organic systems from many-body perturbation theory. *J Mater Sci* **2012**, *47*, 7472–7481.
5. Johnson, S.L. Resonant-infrared laser ablation of polymers. Dissertation; Vanderbilt University, 2008.
6. Martin, S. Zerstörmechanismen in optischen Materialien bei Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen. Dissertation; Freie Universität Berlin, 2004.
7. Chowdhury, I.H.; Wu, A.Q.; Xu, X.; Weiner, A.M. Ultra-fast laser absorption and ablation dynamics in wide-band-gap dielectrics. *Appl Phys A* **2005**, *81*, 1627–1632.
8. Fujiwara, H. *Spectroscopic ellipsometry. Principles and applications*; John Wiley and Sons: Chichester, Hoboken, 2009.
9. Cobet, C. Die dielektrische Funktion verschiedener SiC-Modifikationen im Spektralbereich von 1,5 - 30 eV. Diplomarbeit; Technische Universität Berlin, Berlin, 1999.
10. Pflug, T. Untersuchungen zur ultraschnellen Ellipsometrie von Laserprozessen. Masterarbeit; University of Applied Science Mittweida, 2017.
11. Mingareev, I. *Ultrafast dynamics of melting and ablation at large laser intensities*. Zugl.: RWTH Aachen, Dissertation, 2009, 1. Aufl.; Cuvillier: Göttingen, 2009.

12. Breitling, D. *Gasphaseneinflüsse beim Abtragen und Bohren mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung*; Dissertation, Herbert Utz Verlag: München, 2010.
13. Stuart, B.C.; Feit, M.D.; Herman, S.; Rubenchik, A.M.; Shore, B.W.; Perry, M.D. Optical ablation by high-power short-pulse lasers. *J. Opt. Soc. Am. B* **1996**, *13*, 459.
14. Rethfeld, B. Unified model for the free-electron avalanche in laser-irradiated dielectrics. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 187401.
15. Noack, J.; Vogel, A. Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: Calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density. *IEEE J. Quantum Electron.* **1999**, *35*, 1156–1167.
16. Vogel, A.; Linz, N.; Freidank, S.; Liang, X.; Noack, J.; Paltauf, G. *Roles of tunneling, multiphoton ionization, and cascade ionization for optical breakdown in aqueous media*; Lübeck, 2009.  
<http://www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a521817.pdf> (accessed on 10 February 2018).
17. Keldysh, L.V. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave. *Sov. Phys. JETP Lett.* **1965**, *20*, 1307.
18. Englert, L. *Nanostrukturierung von Dielektrika mit geformten Femtosekunden-Laserpulsen*; Dissertation, Kassel University Press: Kassel, Germany, 2014.
19. Naithani, S. Mid-Infrared Resonant Ablation of PMMA. *JLMN* **2014**, *9*, 147–152.
20. Bubb, D.M.; Horwitz, J.S.; Callahan, J.H.; McGill, R.A.; Houser, E.J.; Chrisey, D.B.; Papantonakis, M.R.; Haglund, R.F.; Galicia, M.C.; Vertes, A. Resonant infrared pulsed-laser deposition of polymer films using a free-electron laser. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2001**, *19*, 2698–2702.
21. Abdelrazek, E.M.; Hezma, A.M.; El-khodary, A.; Elzayat, A.M. Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences* **2016**, *3*, 10–15.
22. Emma, P.; Akre, R.; Arthur, J.; Bionta, R.; Bostedt, C.; Bozek, J.; Brachmann, A.; Bucksbaum, P.; Coffee, R.; Decker, F.-J.; *et al.* First lasing and operation of an ångstrom-wavelength free-electron laser. *Nature Photon* **2010**, *4*, 641–647.

23. Lorenz, I.-P.; Kuhn, N.; Berger, S.; Christen, D. *Molekülsymmetrie und Spektroskopie*; De Gruyter: Berlin, 2015.
24. Hertel, I.V.; Schulz, C.-P. *Atome, Moleküle und optische Physik 1*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2017.
25. Kaino, T. Optical Absorption of Polymers. In *Encyclopedia of polymeric nanomaterials*, Living Reference Work; Kobayashi, S., Müllen, K., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2016; pp 1–14.
26. Takezawa, Y.; Taketani, N.; Tanno, S.; Ohara, S. Light absorption due to higher harmonics of molecular vibrations in transparent amorphous polymers for plastic optical fibers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1992**, *30*, 879–885.
27. Bhawalkar, J.D.; He, G.S.; Prasad, P.N. Nonlinear multiphoton processes in organic and polymeric materials. *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 1041–1070.
28. Schmitz, C. *Gaselektronische Analysemethoden zur Optimierung von Lasergasentladungen*. Zugl.: Stuttgart, Univ., Dissertation, 2000; Utz Wiss: München, 2000.
29. Keldysh, L.V. Behavior of non-metallic crystals in strong electric fields. *Jetp Lett.* **1958**, *6*, 763.
30. Franz, W. Einfluß eines elektrischen Feldes auf eine optische Absorptionskante. *Zeitschrift für Naturforschung A* **1958**, *13*.
31. Pan, C.-L.; Lin, C.-H.; Yang, C.-S.; Zaytsev, A. Laser Ablation of Polymethylmethacrylate (PMMA) by Phase- Controlled Femtosecond Two-Color Synthesized Waveforms. In *Applications of laser ablation: Thin film deposition, nanomaterial sythesis and surface modification*; Yang, D., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, 2016.
32. Kaiser, A.; Rethfeld, B.; Vicanek, M.; Simon, G. Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 11437–11450.
33. Stuart, B.C.; Feit, M.D.; Herman, S.; Rubenchik, A.M.; Shore, B.W.; Perry, M.D. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 1749–1761.

34. Tien, A.-C.; Backus, S.; Kapteyn, H.; Murnane, M.; Mourou, G. Short-Pulse Laser Damage in Transparent Materials as a Function of Pulse Duration. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3883–3886.
35. Mao, S.S.; Qur, F.; Guizard, S.; Mao, X.; Russo, R.E.; Petite, G.; Martin, P. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics. *Appl Phys A* **2004**, *79*.
36. Kennedy, P.K. A first-order model for computation of laser-induced breakdown thresholds in ocular and aqueous media. I. Theory. *IEEE J. Quantum Electron.* **1995**, *31*, 2241–2249.
37. Mirza, I.; Bulgakova, N.M.; Tomáščík, J.; Michálek, V.; Haderka, O.; Fekete, L.; Mocek, T. Ultrashort pulse laser ablation of dielectrics: Thresholds, mechanisms, role of breakdown. *Scientific reports* **2016**, *6*, 39133.
38. Martin, P.; Guizard, S.; Daguzan, P.; Petite, G.; D'Oliveira, P.; Meynadier, P.; Perdrix, M. Subpicosecond study of carrier trapping dynamics in wide-band-gap crystals. *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 5799–5810.
39. Rethfeld, B.; Sokolowski-Tinten, K.; Linde, D. von der; Anisimov, S.I. Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation. *Appl. Phys. A* **2004**, *79*, 767–769.
40. Frank, M. Untersuchung der Ablationsdynamik dünner Metallschichten durch ultrakurz gepulste Laserstrahlung. Masterarbeit; University of Applied Science Mittweida, 2017.
41. Heinrich, G. Direkte Laserablation von dünnen, auf Silizium abgeschiedenen Siliziumnitridschichten durch nichtlineare Absorption. Dissertation; Universität Ilmenau, 2014.
42. Weber, S. Optische Charakterisierung von Hochintensitätslaser-Plasma-Wechselwirkungen an Festkörpertargets. Diplomarbeit; Friedrich-Schiller-Universität Jena, 2009.
43. Garcia-Lechuga, M.; Haahr-Lillevang, L.; Siegel, J.; Balling, P.; Guizard, S.; Solis, J. Simultaneous time-space resolved reflectivity and interferometric measurements of dielectrics excited with femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. B* **2017**, *95*.



44. Pedrotti, F.L. *Optik für Ingenieure*; Springer: Berlin, 2008.
45. Punzel, E. Inbetriebnahme einer Bearbeitungsstation mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung im mid-IR-Spektrum. Forschungsbericht; University of Applied Science Mittweida, 2017.
46. Liu, J.M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Optics Letter* **1982**, 7, 196–198.
47. Nunn, S.; Nishikida, K. *Advanced ATR Correction Algorithm*: Wisconsin, 2003.
48. Chemie.de. Polymethylmethacrylat, Aufbau und Eigenschaften.  
<http://www.chemie.de/lexikon/Polymethylmethacrylat.html> (accessed on 22 December 2016).
49. Terakawa, M.; Toratani, E.; Shirakawa, T.; Obara, M. Fabrication of a void array in dielectric materials by femtosecond laser micro-processing for compact photonic devices. *Appl Phys A* **2010**, 100, 1041–1047.
50. Risse, A. *Fertigungsverfahren der Mechatronik, Feinwerk- und Präzisionsgerätetechnik*; Imprint Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden, 2012.
51. Kebernik, M. *Experimentelle Untersuchungen zur Formstabilität von Prothesenbasiskunststoffen bei der Nachpolymerisation*. @Halle, Univ., Med. Fak., Dissertation, 2007; Universitäts- und Landesbibliothek Sachsen-Anhalt: Halle, Saale.
52. Altuglas International Arkema Group. *Plexiglas - Optical & Transmission Characteristics*, 2000. <http://studylib.net/doc/8694241/plexiglas-optical-and-transmission-characteristics> (accessed on 10 February 2018).
53. Jitian, S.; Bratu, I. Determination of optical constants of polymethyl methacrylate films from IR reflection-absorption spectra. *AIP Conference Proceedings* **2012**, 1425, 26–29.
54. Baudach, S.; Bonse, J.; Krüger, J.; Kautek, W. Ultrashort pulse laser ablation of polycarbonate and polymethylmethacrylate. *Applied Surface Science* **2000**, 154-155, 555–560.
55. Kunz, T.; Stebani, J.; Ihlemann, J.; Wokaun, A. Photoablation and microstructuring of polyester carbonates and their blends with a XeCl excimer laser. *Appl Phys A* **1998**, 67, 347–352.

56. Baset, F.; Popov, K.; Villafranca, A.; Guay, J.-M.; Al-Rekabi, Z.; Pelling, A.E.; Ramunno, L.; Bhardwaj, R. Femtosecond laser induced surface swelling in polymethyl methacrylate. *Opt. Express* **2013**, *21*, 12527–12538.
57. Nam, J.R.; Lim, K.-S.; Jeoung, S.C. Femtosecond Laser Ablation of Polymethylmethacrylate Doped with Dye Molecules and Formation of a Grating Structure. *J. Korean Phy. Soc.* **2008**, *52*, 1661–1664.
58. Pugmire, D.L.; Waddell, E.A.; Haasch, R.; Tarlov, M.J.; Locascio, L.E. Surface Characterization of Laser-Ablated Polymers Used for Microfluidics. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 871–878.
59. Puerto, D.; Siegel, J.; Gawelda, W.; Galvan-Sosa, M.; Ehrentraut, L.; Bonse, J.; Solis, J. Dynamics of plasma formation, relaxation, and topography modification induced by femtosecond laser pulses in crystalline and amorphous dielectrics. *J. Opt. Soc. Am. B* **2010**, *27*, 1065.
60. Sokolowski-Tinten, K.; Bialkowski, J.; Cavalleri, A.; Boing, M.; Schueler, H.; Linde, D.v.d. Dynamics of femtosecond-laser-induced ablation from solid surfaces. In: High-Power Laser Ablation, Santa Fe, NM, Sunday 26 April 1998; Phipps, C.R., Ed.; SPIE, 1998; pp 46–57.
61. Sultanova, N.; Kasarova, S.; Nikolov, I. Dispersion Properties of Optical Polymers. *Acta Phys. Pol. A* **2009**, *116*, 585–587.
62. Meschede, D. *Optik, Licht und Laser*, 3. Auflage; Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH Wiesbaden: Wiesbaden, 2008.
63. Malitson, I.H. Refraction and Dispersion of Synthetic Sapphire. *J. Opt. Soc. Am.* **1962**, *52*, 1377.
64. Popescu, V.; Vasile, C.; Brebu, M.; Popescu, G.L.; Moldovan, M.; Prejmorean, C.; Stănuț, L.; Trișcă-Rusu, C.; Cojocaru, I. The characterization of recycled PMMA. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *483*, 432–436.
65. Keller, U. Quantenelektronik: Lineare Pulsausbreitung. Skript; ETH Zürich, 2011.
66. Altuglas International Arkema Group. *Plexiglas GS/XT*, 2000.  
<http://www.plexiglas.de/product/plexiglas/downloads/211-1-plexiglas-gs-xt-de.pdf> (accessed on 10 February 2018).

- 
67. Li, H.H. Refractive index of silicon and germanium and its wavelength and temperature derivatives. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1980**, 9, 561–658.



## Anhang A: Materialeigenschaften von PMMA

Tabelle 6: Mechanische Eigenschaften von PMMA, aus [66].

	PLEXIGLAS® GS	PLEXIGLAS® XT	Maßeinheit
Rohdichte $\rho$	1,19	1,19	g/cm <sup>3</sup>
Schlagzähigkeit $a_{CU}$ nach Charpy	15	15	kJ/m <sup>2</sup>
Kerbschlagzähigkeit $a_{IN}$ nach Izod	1,6	1,6	kJ/m <sup>2</sup>
Kerbschlagzähigkeit $a_{CN}$ nach Charpy	-	-	kJ/m <sup>2</sup>
Zugfestigkeit $\sigma_M$ - 40 °C 23 °C 70 °C	110 80 40	100 72 35	MPa
Dehnung beim Bruch $\epsilon_B$	5,5	4,5	%
Nominelle Dehnung beim Bruch $\epsilon_{tB}$	-	-	%
Biegefestigkeit $\sigma_{bB}$ Normstab (80 x 10 x 4 mm <sup>3</sup> )	115	105	MPa
Quetschspannung $\sigma_{dF}$	110	103	MPa
Zul. Materialspannung $\sigma_{zul.}$ (bis 40 °C)	5–10	5–10	MPa
Elastizitätsmodul $E_t$ (Kurzzeitwert)	3300	3300	MPa
Min. zulässiger Kaltbiegeradius	330 x Dicke	330 x Dicke	-
Schubmodul G bei ca. 10 Hz	1700	1700	MPa
Kugeldruckhärte $H_{961/30}$	175	175	MPa
Kratzfestigkeit nach Reibradverfahren (100 U.; 5,4 N; CS-10F)	20 –30	20 –30	% Haze
Reibungskoeffizient $\mu$			-
Kunststoff auf Kunststoff	0,8	0,8	
Kunststoff auf Stahl	0,5	0,5	
Stahl auf Kunststoff	0,45	0,45	
Poissonzahl $\mu_b$ (bei Dehngeschwindigkeit 5 % pro min, bis Dehnung 2 %, bei 23 °C)	0,37	0,37	-
Pucksicherheit ab Dicke	-	12 mm (46/900 549)	-

Tabelle 7: Thermische Eigenschaften von PMMA, aus [66].

	PLEXIGLAS® GS	PLEXIGLAS® XT	Maßeinheit
Längenausdehnungskoeffizient $\alpha$ für 0 – 50 °C	$7 \cdot 10^{-5}$ (= 0,07)	$7 \cdot 10^{-5}$ (= 0,07)	1/K (mm/m °C)
Mögliche Ausdehnung durch Wärme und Feuchte	5	5	mm/m
Wärmeleitfähigkeit $\kappa$	0,19	0,19	W/mK
Wärmedurchgangszahl k bei Dicke 1 mm 3 mm	5,8 5,6	5,8 5,6	W/m <sup>2</sup> K

5 mm	5,3	5,3	
10 mm	4,4	4,4	
Spezifische Wärme c	1,47	1,47	J/gK
Formungstemperatur	160 – 175	150 – 160	°C
Oberflächentemperatur, max., (IR-Strahler-Erwärmung)	200	180	°C
Dauergebrauchstemperatur, max.	80	70	°C
Rückformungstemperatur	>80	>80	°C
Zündtemperatur	425	430	°C
Rauchgasmenge	Sehr gering	Sehr gering	-
Rauchgastoxizität	Keine	Keine	-
Rauchgaskorrosivität	keine	keine	-
Baustoffklasse	B2	B2	
Brandverhalten	Class 3 / E	Class 3 / E	-
Allgemeines Bauaufsichtliches Prüfzeugnis	P-K017 / 11.06	P-K018 / 02.07	-
Vicat-Erweichungstemperatur	115	103	°C
Biegespannung 1,8 MPa	105-107	95	1/K (mm/m °C)

Tabelle 8: Elektrische Eigenschaften von PMMA, aus [66].

	<b>PLEXIGLAS® GS</b>	<b>PLEXIGLAS® XT</b>	<b>Maßeinheit</b>
Spezifischer Durchgangswiderstand $\rho_D$	$> 10^{15}$	$> 10^{15}$	Ohm · cm
Oberflächenwiderstand $\sigma_{ROA}$	$5 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^{13}$	Ohm
Durchschlagsfestigkeit $E_d$ (1 mm Probedicke)	$\sim 30$	$\sim 30$	kV/mm
Dielektrizitätskonstante $\epsilon$ bei 50 Hz bei 0,1 MHz	3,6 2,7	3,7 2,8	- -
Dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 50 Hz bei 0,1 MHz	0,06 0,02	0,06 0,02	- -
Kriechwegbildung, CTI-Wert	600	600	-

## Anhang B: Messergebnisse zur Zerstörschwellen-Ermittlung

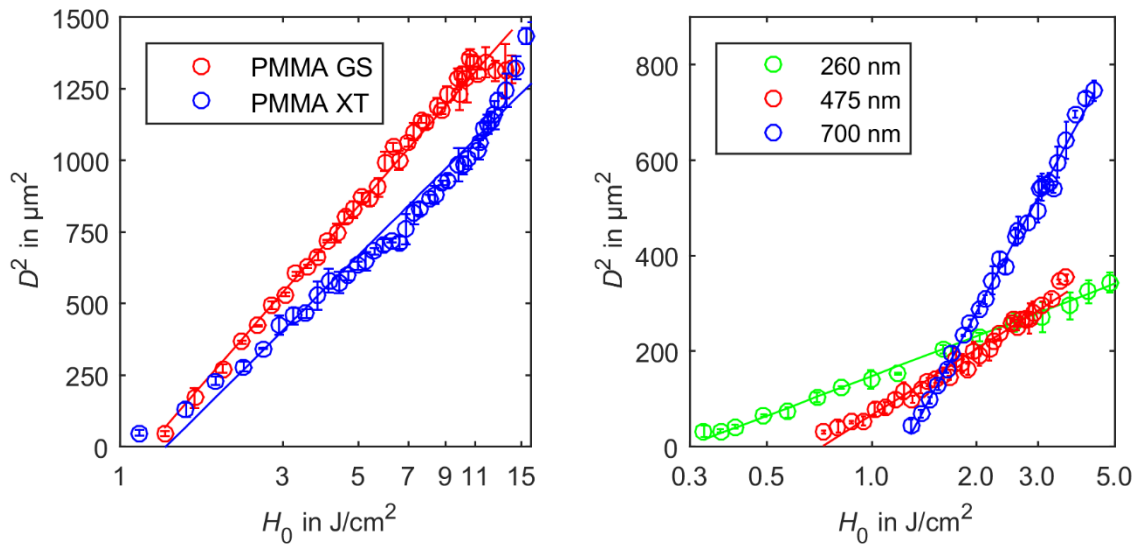


Abbildung 41: Quadrat des Durchmessers der erzeugten Strukturen in Abhängigkeit zur Fluenz  $H_0$ , bei unterschiedlichen PMMA-Proben und Einzelpuls-Abtrag, der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 800 \text{ nm}$  (links) und weitere Wellenlängen im UV-VIS, Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ .

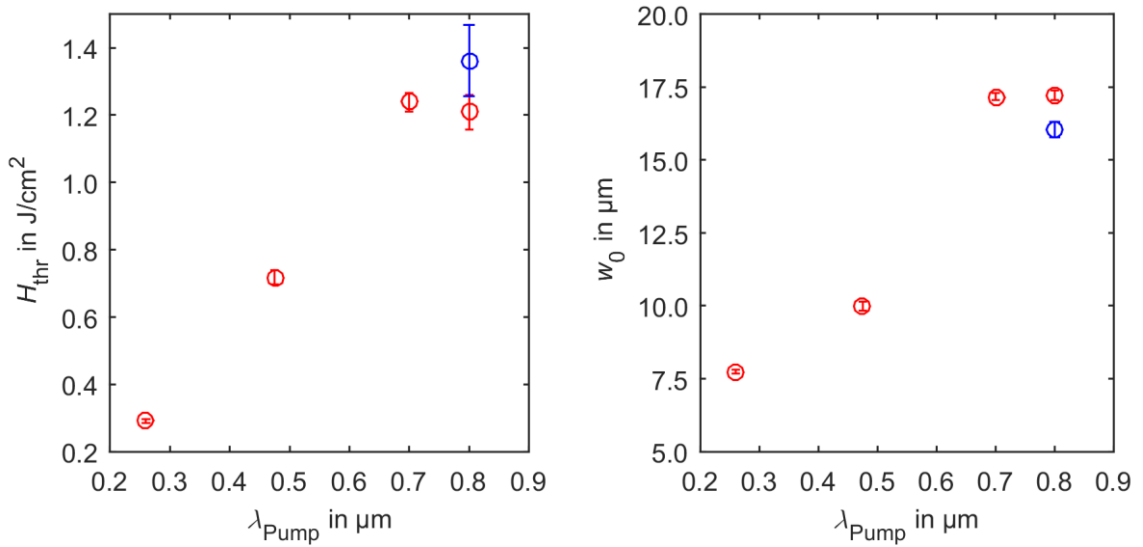


Abbildung 42: Resultierende Zerstörschwellen (links) und wirkende Strahlradien (rechts) für PMMA-GS (rot) und XT-Proben (blau), bei Einzelpuls-Abtrag, unterschiedlicher Wellenlänge  $\lambda_{\text{Pump}} = 800 \text{ nm}$ , Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 40 \text{ fs}$ .

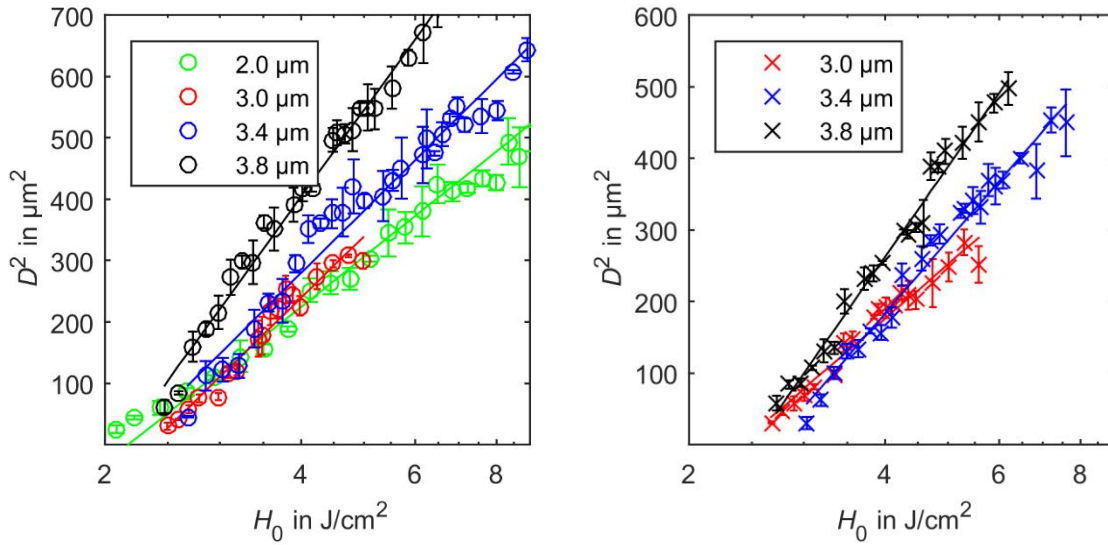


Abbildung 43: Quadrat des Durchmessers der erzeugten Strukturen in Abhängigkeit zur Fluenz  $H_0$  (links), bei PMMA-GS und Einzelpuls-Abtrag, der Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 60 \text{ fs}$  (links) und  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong [140; 200; 300] \text{ fs}$  (rechts) nach Transmission durch ein Saphirkristall mit  $d_{\text{Saphir}} = 5 \text{ mm}$ , sowie unterschiedliche Wellenlängen  $\lambda_{\text{pump}}$  im mid-IR-Bereich

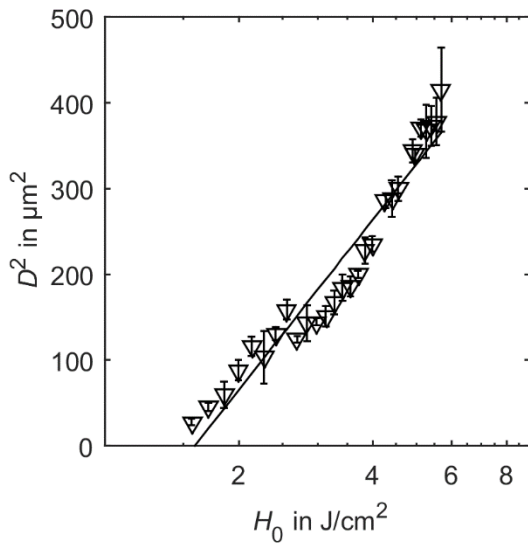


Abbildung 44: Quadrat des Durchmessers der erzeugten Strukturen in Abhängigkeit zur Fluenz  $H_0$  (links), bei PMMA-GS und Einzelpuls-Abtrag, der resonanten Wellenlänge  $\lambda_{\text{pump}} = 3,4 \mu\text{m}$  und einer Pulsdauer  $\tau_{\text{H,Pump}} \cong 4 \text{ ps}$ .



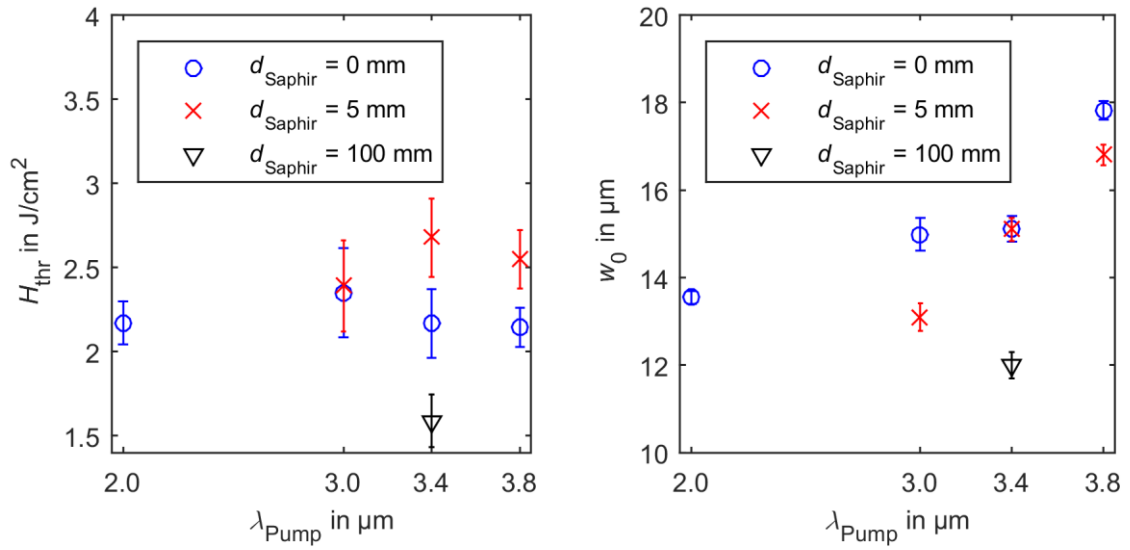


Abbildung 45: Resultierende Zerstörschwellen (links) und wirkende Strahlradien (rechts) bei PMMA-GS und Einzelpuls-Abtrag, bei Transmission durch Saphir unterschiedlicher Dicke  $d_{Saphir}$  und Wellenlänge  $\lambda_{Pump}$  im mid-IR-Bereich.

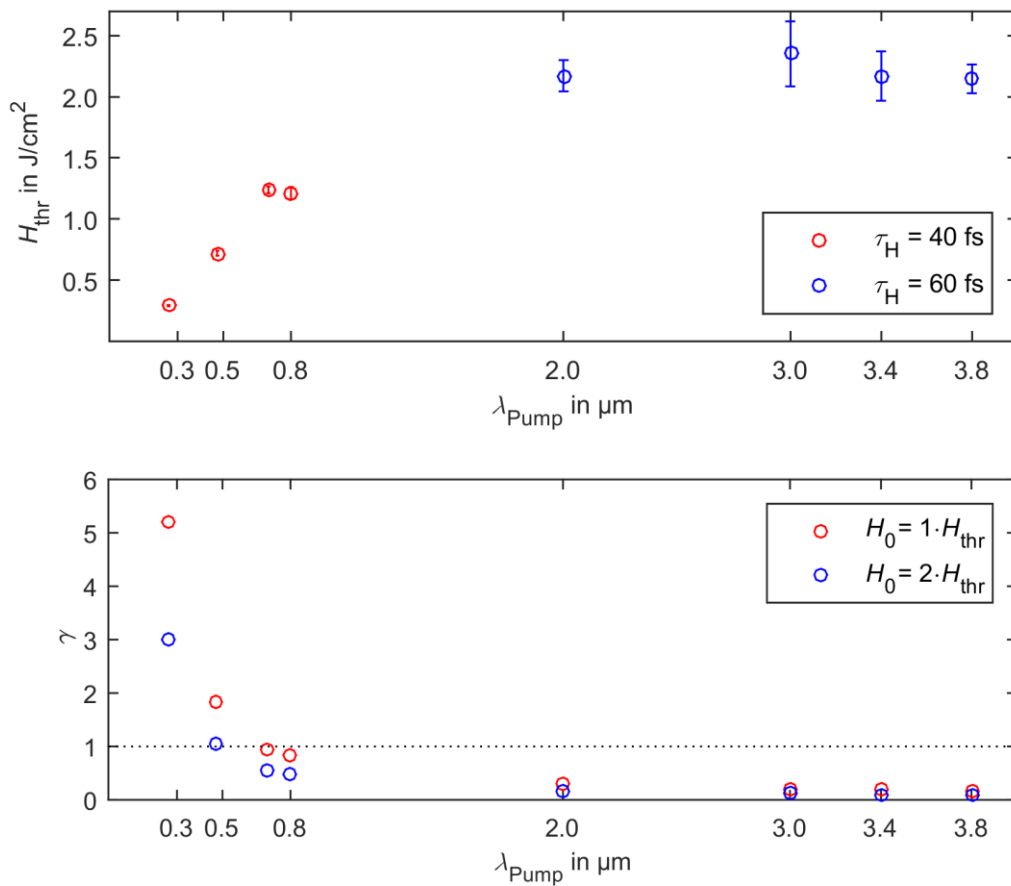


Abbildung 46: Resultierende Zerstörschwelle (oben) bzw. Keldysh-Parameter (unten) bei PMMA, für den gesamten spektral untersuchten Bereich, in Abhängigkeit zur Wellenlänge  $\lambda_{Pump}$ , Pulsdauer  $\tau_{H,Pump} \cong 40$  fs im UV-VIS-Bereich bzw.  $\tau_{H,Pump} \cong 60$  fs im mid-IR-Bereich.



## Anhang C: Leistungsmodulation durch einen Goniometer-Aufbau

Die von der Wellenlänge abhängige Ausgangsleistung des Lasers ist anlagenseitig nicht steuerbar. Eine externe Leistungsmodulation ist grundsätzlich durch die Selektion von Strahlungsanteilen durch Polarisatoren möglich. Je nach Polarisationszustand der einfallenden Strahlung wird bei einem Polarisator ein Teil der Strahlung absorbiert (Strahlabsorbierer) oder in ihre linearen Anteile aufgeteilt (Strahlteiler). Bei einer Leistungsmodulation eines abstimmbaren Lasers mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung werden Laserpulse mit Spitzenintensitäten im Gigawattbereich erzeugt, weswegen die optische Zerstörschwelle eines Polarisators ausreichend hoch sein muss. Außerdem darf bei der Transmission von Laserstrahlung durch ein optisches Medium keine Pulsverbreiterung stattfinden. Für ein breites mid-IR-Spektrum verfügbare Polarisatoren weisen jedoch entweder eine zu niedrige Zerstörschwelle auf oder strecken den transmittierenden Femtosekundenpuls zeitlich um mehr als das Zehnfache.

Als alternative Lösung muss daher ein Leistungsmodulator konstruiert werden, welcher ebenfalls die polarisationsrichtungsabhängige Absorption der Laserstrahlung als Funktionsprinzip zugrunde liegt, jedoch eine höhere Zerstörschwelle aufweist. Nach dem Gesetz von Malus wird die Intensität linear polarisierter Strahlung nach Reflexion an einem auf der optischen Achse perfekt polarisierenden optischen Element durch

$$I = I_0 \cdot \cos^2(\alpha) \quad (\text{D.43})$$

beschrieben, wobei der Drehwinkel  $\alpha$  dem eingeschlossenen Winkel zwischen Schwingungsebene der linear polarisierten Strahlung und Einfallsebene des optischen Elementes entspricht. Gleichung (D.43) besitzt nur Gültigkeit, wenn das verwendete optische Element die Intensität der reflektierten Strahlung zwischen 0 und  $I_0$  variieren kann, wobei  $I_0$  die Intensität der Strahlung vor dem polarisierenden Element darstellt. Polarisierende Element, die eine Wirkung nach (D.43) erzielen, sind z.B. dielektrische Dünnschichtpolarisatoren nach dem Brewstertyp, welche für den verwendeten Wellenlängenbereich jedoch nicht verfügbar waren. Daher muss auf andere Elemente zurückgegriffen werden, deren Wirkung nach dem Jones-Formalismus [44]

$$\begin{pmatrix} E_{p,1} \\ E_{s,1} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\alpha) & -\sin(\alpha) \\ \sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\alpha) & \sin(\alpha) \\ -\sin(\alpha) & \cos(\alpha) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_{p,0} \\ E_{s,0} \end{pmatrix} \quad (D.44)$$

$$I = \frac{1}{Z} \cdot (|E_{p,1}|^2 + |E_{s,1}|^2)$$

durch zwei Rotations- und eine Transmissionsmatrix beschrieben wird, wobei die Wellenimpedanz  $Z$  eine Naturkonstante ist, die Intensität  $I$  proportional zum Betragsquadrat der elektrischen Feldstärke ist und sich der Gesamtbetrag der Feldstärke  $E$  aus den parallel und senkrecht linear polarisierten Anteilen  $E_p$  und  $E_s$  zusammensetzt. Durch Multiplikation der Fresnel-Koeffizienten  $r_p$  bzw.  $r_s$  mit dessen konjugiert komplexen Wert ergibt sich über

$$R_p = r_p \cdot \bar{r}_p \quad R_s = r_s \cdot \bar{r}_s \quad (D.45)$$

der entsprechende Reflexionsgrad  $R_p$  bzw.  $R_s$ . Ist die verwendete Laserstrahlung linear polarisiert, wird die Intensität der reflektierten Strahlung durch Drehung des polarisierenden Elements nach Gleichung (D.44) zwischen  $I_0 \cdot R_p$  und  $I_0 \cdot R_s$  moduliert. Für eine Modulation in einem breiten Leistungsbereich sollte demnach  $R_p$  möglichst gering und  $R_s$  möglichst groß sein, was bei Silizium für eine verwendete Wellenlänge der Laserstrahlung von 3390 nm, bei einfallender Strahlung im Brewsterwinkel, sehr gut erfüllt ist.

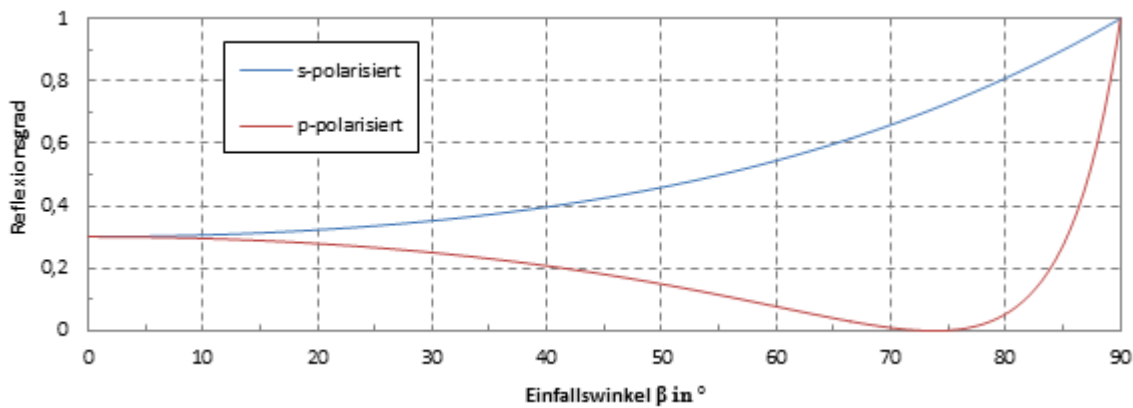


Abbildung 47: Reflexionsverhalten von Silizium, in Abhängigkeit zum Einfallswinkel  $\beta$ , bei einer Strahlungswellenlänge von 3390 nm und unterschiedlichen Polarisationszuständen: s-polarisiert (blau) und p-polarisiert (rot). Der Brewsterwinkel liegt bei 73,8°. Nach [67].

Unter der genannten Randbedingung von linear polarisierter Strahlung und einem Strahlungseinfall im Brewsterwinkel wird nach Abbildung 47 bei Silizium p-polarisierte Strahlung überhaupt nicht mehr reflektiert, s-polarisierte Strahlung hingegen noch mit

70 % der einfallenden Strahlungsleistung. Durch Variation des Drehwinkels  $\alpha$  kann die Intensität somit im Idealfall zwischen 0 und 70 % der Strahlungsleistung moduliert und wieder nach Formel (D.43) beschrieben werden, wobei  $I_0 = R_s \cdot I_{00}$  darstellt und  $I_{00}$  die Intensität vor der ersten Grenzfläche darstellt.

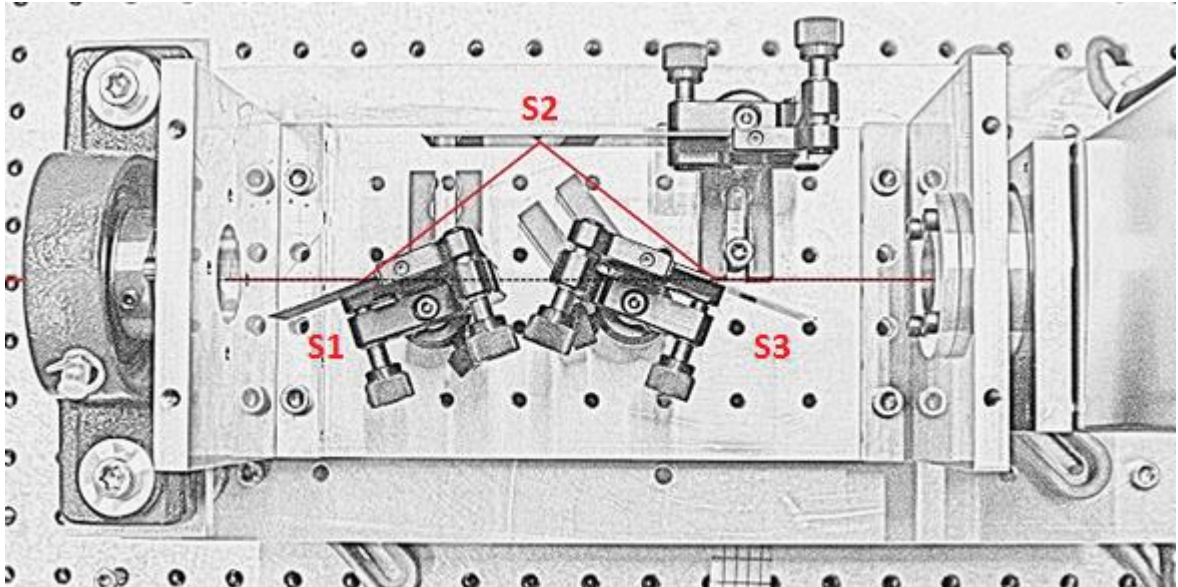


Abbildung 48: Abschwächer als Goniometer-Aufbau. Auf der Siliziumschicht (S1), die im Brewsterwinkel zum einfallenden Laserstrahl justiert ist, werden nur s-polarisierte Anteile reflektiert. Die Edelstahlspiegel S2 und S3 führen die Laserstrahlung wieder zur Drehachse zurück (gestrichelte Linie).

Der optische Abschwächer wird schließlich auf Grundlage eines Goniometers entwickelt. Nach Abbildung 48 ermöglicht dieser eine präzise Winkelverdre- hung um seine Drehachse, welche mit der optischen Achse deckungsgleich ist. Spiegel 1 besteht aus 111-orientiertem Silizium und dient der Leistungsmodulation nach dem Gesetz von Malus, weswegen dieser im Brewster-Winkel zur einfallenden Laserstrahlung justiert ist. Die beiden anderen Spiegel bestehen aus hochreflektierendem Edelstahl und sollen die Strahlung zurück zur optischen Achse führen. Der eingeschlossene Winkel  $\alpha$  zwischen der Polarisations-ebene der einfallenden elektromagnetischen Welle und der optischen Achse des Silizium-Spiegels kann durch Drehung des Abschwächers variiert werden.



## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, den 23.03.2018